ХИМИЧЕСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

В ПЯТИ ТОМАХ

НАУЧНО-РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ
ИЗДАТЕЛЬСТВА «СОВЕТСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ»

А. М. ПРОХОРОВ
(председатель)
И. В. АБАШИДЗЕ
П. А. АЗИМОВ
А. П. АЛЕКСАНДРОВ
В. А. АМБАРЦУМЯН
М. С. АСИМОВ
С. Ф. АХРОМЕЕВ
Ф. С. БАБИЧЕВ
Н. В. БАРАНОВ
А. Ф. БЕЛОВ
Н. Н. БОГОЛЮБОВ
Ю. В. БРОМЛЕЙ
В. Х. ВАСИЛЕНКО
В. В. ВОЛЬСКИЙ
В. П. ГЛУШКО
Д. Б. ГУЛИЕВ
А. А. ГУСЕВ
(заместитель председателя)
А. Г. ЕГОРОВ
В. П. ЕЛЮТИН
В. С. ЕМЕЛЬЯНОВ
П. П. ЕРАН
Ю. А. ИЗРАЭЛЬ
А. А. ИМШЕНЕЦКИЙ
А. Ю. ИШЛИНСКИЙ
М. И. КАБАЧНИК
Г. В. КЕЛДЫШ
В. А. КИРИЛЛИН
И. Л. КНУНЯНЦ
Е. А. КОЗЛОВСКИЙ
М. И. КОНДАКОВ
Ф. В. КОНСТАНТИНОВ
М. А. КОРОЛЕВ
В. А. КОТЕЛЬНИКОВ
В. Н. КУДРЯВЦЕВ
В. Г. КУЛИКОВ
Г. И. МАРЧУК
Ю. Ю. МАТУЛИС
Г. И. НААН
И. С. НАЯШКОВ
М. Ф. НЕНАШЕВ
А. А. НИКОНОВ
Р. Н. НУРГАЛИЕВ
Б. О. ОРУЗБАЕВА
В. Г. ПАНОВ
(первый заместитель председателя)
Б. Е. ПАТОН
В. М. ПОЛЕВОЙ
Ю. В. ПРОХОРОВ
А. М. РУМЯНЦЕВ
Б. А. РЫБАКОВ
В. И. СМИРНОВ
В. Н. СТОЛЕТОВ
И. М. ТЕРЕХОВ
В. А. ТРАПЕЗНИКОВ
П. Н. ФЕДОСЕЕВ
К. Х. ХАНАЗАРОВ
М. Н. ХИТРОВ
(заместитель председателя)
Е. И. ЧАЗОВ
И. П. ШАМЯКИН
Г. А. ЯГОДИН
В. Р. ЯЩЕНКО

SCANNING - by WATCHER

ИЗДАТЕЛЬСТВО «СОВЕТСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ»

ХИМИЧЕСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

ТОМ 1

АБЛ-ДАР

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР И. Л. КНУНЯНЦ

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Н. С. ЗЕФИРОВ Н. Н. КУЛОВ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Н. М. ЖАВОРОНКОВ
Ю. А. ЗОЛОТОВ
В. А. КАБАНОВ
И. В. КАЛЕЧИЦ
Я. М. КОЛОТЫРКИН
В. А. КОПТЮГ
А. М. КУТЕПОВ
В. А. МАЛЮСОВ
О. М. НЕФЕДОВ
В. Л. ТАЛЬРОЗЕ
А. С. СПИРИН
Н. Ф. СТЕПАНОВ
В. Д. ШОЛЛЕ (ответственный секретарь)
Н. М. ЭМАНУЭЛЬ
Г. А. ЯГОДИН

BOOKS.PROEKTANT.ORG

БИБЛИОТЕКА ЭЛЕКТРОННЫХ КОПИЙ КНИГ

для проектировщиков и технических специалистов

ИЗДАТЕЛЬСТВО «СОВЕТСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ» МОСКВА 1988

54(03)
Х46

НАУЧНЫЕ КОНСУЛЬТАНТЫ

Физическая химия. Члены редколлегии: акад. АН СССР Я. М. Колотыркин, д. физ.-мат. н. Н. Ф. Степанов, чл.-корр. АН СССР В. Л. Тальрозе. Редакторы-консультанты: д. физ.-мат. н. М. А. Анисимов, д. х. н. М. В. Базилевский, к. х. н. С. С. Бердоносов, д. х. н. В. А. Даванков, д. х. н. Е. Т. Денисов, д. х. н. П. М. Зоркий, д. х. н. М. Г. Кузьмин, д. х. н. В. А. Михайлов, к. т. н. В. М. Новаковский, д. х. н. Ю. А. Пентин, д. х. н. Н. В. Перцов, д. х. н. О. А. Петрий, д. х. н. Н. А. Смирнова, к. х. н. Л. А. Щиц, д. физ.-мат. н. Е. Д. Щукин, д. х. н. С. Г. Энтелис.

Аналитическая химия. Член редколлегии акад. АН СССР Ю. А. Золотов. Редакторы-консультанты: д. х. н. П. К. Агасян, д. х. н. В. Г. Березкин, д. х. н. М. А. Володина, д. х. н. Н. Э. Гельман, д. х. н. В. М. Дзиомко, д. х. н. Б. Я. Каплан, д. т. н. Ю. И. Коровин, И. М. Ориент.

Органическая химия. Члены редколлегии: акад. АН СССР Н. С. Зефиров, акад. АН СССР И. Л. Кнунянц, акад. АН СССР В. А. Коптюг. Редакторы-консультанты: д. х. н. Л. И. Беленький, чл.-корр. АН СССР И. П. Белецкая, д. х. н. А. Н. Верещагин, к. х. н. А. И. Гершенович, д. х. н. М. В. Горелик, д. х. н. Г. И. Дрозд, д. х. н. Д. Н. Кравцов, чл.-корр. АН СССР Н. Н. Мельников, акад. АН СССР О. М. Нефедов, д. х. н. Э. Е. Нифантьев, д. т. н. Е. Ю. Орлова, д. х. н. В. М. Потапов, д. х. н. Е. М. Рохлин, к. х. н. Л. В. Рыбин, к. х. н. Б. В. Салов, д. х. н. В. И. Соколов, д. х. н. Г. А. Сокольский, д. х. н. Б. И. Степанов, д. х. н. Ю. А. Трегер, д. х. н. Л. А. Хейфиц, д. х. н. М. А. Чекалин, д. х. н. Е. А. Чернышев, д. х. н. М. С. Юнусов.

Неорганическая химия. Члены редколлегии: акад. АН СССР Н. М. Жаворонков, чл.-корр. АН СССР Г. А. Ягодин. Редакторы-консультанты: д. х. н. Б. В. Громов, к. х. н. В. П. Данилов, д. х. н. С. И. Дракин, д. х. н. Ю. В. Левинский, д. х. н. Э. Г. Раков, д. х. н. В. Я. Росоловский, д. х. н. Б. Д. Степин, к. х. н. Н. Я. Турова, д. х. н. П. И. Федоров.

Высокомолекулярные соединения. Член редколлегии акад. АН СССР В. А. Кабанов. Редакторы-консультанты: д. х. н. А. А. Арест-Якубович, д. х. н. С. А. Аржаков, д. х. н. А. А. Берлин, д. х. н. В. В. Коврига, д. физ.-мат. н. А. Я. Малкин, д. х. н. С. П. Папков, д. т. н. К. Е. Перепелкин, д. х. н. С. В. Соколов, д. х. н. С. Я. Френкель, д. х. н. В. П. Шибаев.

Биохимия. Член редколлегии акад. АН СССР А. С. Спирин. Редакторы-консультанты: д. х. н. В. К. Антонов, чл.-корр. АН СССР Л. Д. Бергельсон, д. х. н. Ю. А. Берлин, акад. АН СССР Г. П. Георгиев, д. х. н. Э. В. Дятловицкая, к. х. н. С. Е. Есипов, чл.-корр. АН СССР В. Л. Кретович, д. х. н. В. М. Липкин, акад. АМН СССР Ю. А. Панков, к. х. н. П. Д. Решетов, д. х. н. В. Б. Спиричев, чл.-корр. АН СССР И. В. Торгов, д. х. н. А. И. Усов.

Лекарственные средства. Редакторы-консультанты: акад. АМН СССР М. Д. Машковский, д. мед. н. М. Э. Каминка.

Общая химическая технология. Члены редколлегии: д. т. н. Н. Н. Кулов, чл.-корр. АН СССР А. М. Кутепов, чл.-корр. АН СССР В. А. Малюсов. Редакторы-консультанты: д. т. н. А. Н. Баратов, Ю. В. Бородкин, д. т. н. А. И. Бояринов, Ю. М. Лужков.

Нефтехимия, углехимия, лесохимия. Член редколлегии д. х. н. И. В. Калечиц. Редакторы-консультанты: Н. В. Браун, д. т. н. А. А. Гуреев, д. т. н. С. М. Локтев, д. т. н. И. М. Моисеев, д. т. н. В. Е. Привалов, д. т. н. Е. Д. Радченко, д. т. н. В. В. Синицын, д. т. н. А. М. Табер, д. т. н. А. М. Чащин.

Геохимия, полезные ископаемые. Редактор-консультант д. геол.-минер. н. А. И. Перельман.

Удобрения. Редактор-консультант д. т. н. В. Ф. Кармышов.

Фотографические процессы и материалы. Редактор-консультант к. х. н. В. С. Чельцов.

РЕДАКЦИЯ ХИМИИ

Зав. редакцией к. х. н. В. Д. Шолле; ст. научные редакторы: Н. А. Дубровская, Р. Я. Песчанская, к. х. н. И. М. Филатова, к. х. н. Н. А. Щипачева; научные редакторы: к. х. н. О. И. Мельникова, к. х. н. Б. Б. Палеев, М. Н. Ратманский, к. х. н. Н. В. Шелемина, Т. К. Юдовская; мл. редакторы: Я. К. Лисевич, В. А. Соломенникова.

В ПОДГОТОВКЕ ЭНЦИКЛОПЕДИИ ПРИНИМАЛИ УЧАСТИЕ

Редакция словника – зав. редакцией А. Л. Грекулова, научный редактор Э. С. Загоруйко.

Литературно-контрольная редакция – зав. редакцией Г. И. Замани, редакторы Л. В. Крылова, Т. Я. Рябцева.

Группа библиографии – руководитель группы ст. научный редактор В. А. Стулов, редакторы Н. Е. Патрик, Э. А. Харитонова.

Группа транскрипции и этимологии – научный редактор Е. Л. Риф.

Редакция иллюстраций – зав. редакцией А. В. Акимов, художественный редактор М. В. Кулешова, художники-графики: Л. А. Урмаева, И. И. Шлапакова, В. А. Варьяш.

Отдел комплектования – зав. отделом Р. Б. Иванникова, мл. редактор Н. А. Федорова.

Отдел перепечатки рукописей – зав. отделом Л. А. Мальцина.

Техническая редакция – зав. редакцией А. В. Радишевская, ст. технический редактор О. Д. Шапошникова.

Корректорская – зав. корректорской Н. М. Католикова.

Группа считки и изготовления наборного оригинала – руководитель группы Т. И. Барановская.

Производственный отдел – зав. отделом Л. М. Качалова, ст. инж. В. Н. Маркина.

Зам. директора по производству и новой технике – В. А. Куприянов.

Художник-оформитель – А. С. Андреев.

1801000000–007
Х ——————— подписное
007 (01)–88

© ИЗДАТЕЛЬСТВО «СОВЕТСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ» 1988.

ОТ ИЗДАТЕЛЬСТВА

Химическая энциклопедия представляет собой научно-справочное издание по химии и химической технологии, рассчитанное на широкий круг химиков – научных работников, инженеров, преподавателей вузов, техникумов и средней школы, аспирантов и студентов. В нем найдут полезные сведения также специалисты смежных специальностей – физики, биологи, геологи, работники сельского хозяйства и другие.

В результате широкого общественного обсуждения в Энциклопедию отобрано около 5000 терминов, охватывающих все разделы химии и химической технологии, а также пограничные области – биохимию, геохимию и другие.

Важное место в Энциклопедии занимают вопросы теории: строение атома и молекулы, механизмы химических процессов, связь реакционной способности со строением вещества. Широко освещаются методы исследования – хроматография, спектроскопия, масс-спектрометрия, магнитный резонанс, рентгенография и многие другие. Физическая химия представлена обзорами, освещающими все ее разделы, а также большим числом статей по более узким вопросам. В статьях по неорганической химии приведены подробные сведения о химических элементах и их соединениях. Органическая химия представлена наибольшим числом статей. Описаны все классы и большое число индивидуальных соединений – их структура, способы получения, практическое применение. Рассмотрены современные методы синтеза, многочисленные реакции, в т. ч. именные. Заметное место в Энциклопедии отведено природным и синтетическим полимерам; описаны каучуки, резина, химические волокна и другие. В Энциклопедии описаны важнейшие биохимические процессы, приведены подробные сведения о белках, углеводах, нуклеиновых кислотах, липидах и т. п.

Большое внимание в Энциклопедии уделено наиболее развивающимся областям: химической технологии (в т. ч. плазменной, мембранной, радиационной), получению современных конструкционных материалов (в т. ч. полимерных), стереохимии, химии элементоорганических соединений, автоматизированным системам управления и проектирования в химической промышленности, материалам новой техники (лазерным, полупроводниковым и др.), химизации народного хозяйства (включая экологические проблемы), а также всем другим разделам химии, которые имеют важное значение для научно-технического прогресса.

Большинство статей Энциклопедии снабжены современной библиографией. При отборе рекомендуемой литературы предпочтение отдавалось книжным изданиям; иногда указываются журнальные статьи и брошюры.

Издательство обращается к читателям с просьбой прислать свои отзывы, критические замечания и предложения, которые будут способствовать повышению качества энциклопедических изданий.

Статьи Химической энциклопедии расположены в алфавитном порядке. Если термин имеет синонимы, они приводятся после основного названия (в скобках), например АГАР (агар-агар). В издании широко используется система ссылок, которые выделяются *курсивом*. Набранное курсивом слово (или слова) показывают, что в Энциклопедии имеется специальная статья под этим названием. С целью экономии места в Энциклопедии наряду с общепринятыми сокращениями слов (напрнмер, «и т. д.», «т. е.») применяют также сокращения и аббревиатуры, используемые в данном издании (их список приведен в начале тома). Если в статье необходимо повторять слова, составляющне ее название, то их обозначают начальными буквами, например в статье «Абляционные материалы» – А. м., в статье «Абсорбция» – А. К числам, обозначащим год, слово «год» (или «г.») не дается.

Некоторые понятия, реакции, методы исследования, индивидуальные соединения описываются не в самостоятельных, а в более общнх статьях. Сведения о них легко найти, пользуясь предметным указателем. В последнем томе читатель найдет также аннотированный именной указатель, содержащий краткие данные об упомянутых в статьях ученых. В начале первого тома приведены справочные материалы по Международной системе единиц (СИ) и таблицы соотношений между этими и внесистемными единицами физических величин.

ОСНОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

абс. – абсолютный
аналит. – *аналитический*
асим. – асимметрический
ат. м. – атомная масса
ат. н. – атомный номер
ат. % – атомный процент
атм. – атмосферный
АТФ – аденозинтрифосфорная кислота, аденозинтрифосфат
б. ч. – большая часть, большей частью
бесцв. – бесцветный
биол. – биологический
в., вв. – век, века
в осн. – в основном
в присут. – в присутствии
в т. ч. – в том числе
ВВ – взрывчатое вещество
в-во – вещество
верх. – верхний
взаимод. – взаимодействие, взаимодействовать
внещ. – внешний
внутр. – внутренний
высокомол. – высокомолекулярный
гг. – годы
геол. – геологический
геом. – геометрический
гетерог. – гетерогенный
ГЖХ – газожидкостная хроматография
гл. обр. – главным образом
гомог. – гомогенный
гр. – группа
град. – градус угловой
дифференц. – дифференциальный
ДМСО – диметилсульфоксид
ДМФА – диметилформамид
ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота
др. – другой
ИК – инфракрасный
нн-т – институт
кам.-уг. – каменноугольный
кат. – катализатор
кач-во – качество
к.-л. – какой-либо
к.-н. – какой-нибудь
кн. – книга
кол-во – колнчество
конц. – концентрированный
коэф. – коэффициент
КПВ – концентрационные пределы воспламенения
кпд – коэффициент полезного действия
крит. – критический
к-рый – который
к-та – кислота
лаб. – лабораторный
$ЛД_{50}$ – доза вещества, вызывающая гибель 50% подопытных животных
$ЛД_{100}$ – доза вещества, вызывающая гибель 100% подопытных животных
лек. – лекарственный
лит. – литература
М – молярность раствора
м. б. – может быть
м. д. – миллионная доля
магн. – магнитный
макс. – максимальный
мас. ч. – массовая часть, массовое число
мат. – математический
мед. – медицинский
межмол. – межмолекулярный
меламино-формальд. – меламино-формальдегидный
мех. – механический
микробнол. – микробиологический
мин – минута
миним. – минимальный
млн. – миллион
млрд. – миллиард
ММР – молекулярно-массовое распределение
мн. – многие
мол. – *молекулярный*
мол. м. – молекулярная масса
мол. % – молярный %
мочевнно-формальд. – мочевино-формальдегидный
н. – нормальность (раствора)
наз. – называемый, называется
назв. – название
нанб. – наиболее, наибольшнй
наим. – наименее, наименьшнй
напр. – например
нек-рый – некоторый
неск. – несколько
н.-и. – научно-исследовательский
ниж. – нижний
низкомол. – низкомолекулярный
НИИ – научно-исследовательский институт
НК – натуральный каучук
нуклеоф. – *нуклеофильный*
об-во – общество
ОВ – отравляющее вещество
ок. – около
окислнт.-восстановит. – окислительно-восстановительный
орг. – *органический*
осн. – основной
ПАВ – поверхностно-активное вещество
парфюм. – парфюмерный
ПВХ – поливинилхлорид
ПДК – предельно допустимая концентрация
пищ. – пищевой
плотн. – плотность
ПМР – протонный магнитный резонанс
пов-сть – поверхность
послед. – последующий
пр. – прочий
превращ. – *превращение, превращаться*
преим. – преимущественно
прн нагр. – *прн нагревании*
прнр. – природный
произ-во – производство
пром. – *промышленный*
промежут. – промежуточный
пром-сть – промышленность
разб. – разбавленный
разл. – различный
раств. – растворяться
РЗЭ – редкоземельные элементы
рнс. – рнсунок
РНК – рибонуклеиновая кислота
р-р – раствор
р-римость – растворимость
р-римый – растворнмый
р-ритель – растворитель
рт. ст. – ртутный столб
РТИ – резинотехнические изделия
р-ция – реакция
с – секунда
с. – страница
с возг. – с возгонкой
с разл. – *с разложением*
с. х-во – сельское хозяйство
св. – свыше
св-во – *свойство*
своб. – свободный
СВЧ – сверхвысокие частоты
СК – *синтетический* каучук
след. – следующий
см. – смотри
совр. – современный
соед. – соединение
соотв. – соответственно
спец. – специальный
ср-во – средство
ст. – статья
стр-во – строительство
сут – сутки
с.-х. – сельскохозяйственный
т. абс. – абсолютная температура
т. возг. – температура возгонки
т. воспл. – температура воспламенения
т. всп. – *температура вспышки*
т. заст. – температура застывания
т. затв. – температура затвердевания
т. исп. – температура испарения
т. к. – так как
т. каплепад. – температура каплепадания
т. кип. – температура кипения
т. конд. – температура конденсацин
т. крнст. – температура кристаллизации
т. наз. – так называемый
т. обр. – таким образом
т. пл. – температура плавления
т. разл. – температура разложения
т. размягч. – температура размягчения
т. самовоспл. – температура самовоспламенеиия
т. стекл. – температура стеклования
табл. – таблица
ТГФ – тетрагидрофуран
техн. – *технический*
технол. – технологический
т-ра – температура
тыс. – тысяча
уд. – удельная
ур-ние – уравнение
УФ – ультрафнолетовый
феноло-формальд. – феноло-формальдегидный
физ. – физический
физиол. – физнологическнй
физ.-мех. – физико-механический
физ.-хим. – физико-химический
ф-ла – формула
фундам. – фундаментальный
функц. группа – функциональная группа
ф-ция – функцня
х. ч. – химнчески чистый
хим. – химический
хл.-бум. – хлопчатобумажный
ч – час
щел.-зем. – щелочноземельный
ЭВМ – электронная вычислительная машина
эдс – электродвижущая сила
эксперим. – экспериментальный
электроф. – электрофильный
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
ЯКР – ядерный квадрупольный резонанс
ЯМР – ядерный магнитный резонанс

Примечания. 1. В прилагательных и причастиях допускается отсеченне окончаний, включая суффиксы: «альный», «ельный», «енный», «ованный», «еский» и др. (напр., минер., вспомогат., естеств., механизир.).

2. Применяются сокращения слов, обозначающих государственную, языковую или национальную принадлежность (напр., «англ.» – английский).

СОКРАЩЕННЫЕ НАЗВАНИЯ ОСНОВНЫХ ЖУРНАЛОВ

Доклады Академии наук СССР	Докл АН СССР
Журнал аналитической химии	Ж аналит химии
Журнал Всесоюзного химического общества им Д И Менделеева	Ж Всес хим об-ва им Д И Менделеева
Журнал неорганической химии	Ж неорг химии
Журнал общей химии	Ж общ химии
Журнал органической химии	Ж орган химии
Журнал прикладной химии	Ж прикл химии
Журнал структурной химии	Ж структури химии
Журнал физической химии	Ж физ химии
Известия Академии наук СССР Серия Неорг материалы	Изв АН СССР Сер неорг материалы
Известия Академии наук СССР Серия хим	Изв АН СССР Сер хим
Известия Сибирского отделения Академии наук СССР, серия хим наук	Изв Сиб отд АН СССР, сер хим и
Химическая промышленность	Хим пром-сть
Acta chemica scandinavica	Acta chem scand
Angewandte Chemie	Angew Chem
Annales de Chimie	Ann Chimie
Archives of Biochemistry and Biophysics	Arch Biochem and Biophys
Biochemical Journal	Biochem J
Biochimica et Biophysica acta	Biochim et Biophys acta
Chemical Reviews	Chem Rev
Chemische Berichte	Chem Ber
Inorganic Chemistry	Inorg. Chem
Journal of the American Chemical Society	J Amer Chem. Soc.
Journal of Applied Chemistry	J Appl. Chem.
Journal of Apphed Polymer Science	J Appl. Polymer Sci
Journal of Biochemistry	J Biochem.
Journal of Biological Chemistry	J Biol Chem
Journal of Chemical Physics	J Chem Phys.
Journal of the Chemical Society	J Chem Soc
Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry	J Inorg. and Nucl Chem
Journal of Medicinal Chemistry	J Med Chem
Journal of Organic Chemistry	J Org. Chem
Journal of Organometallic Chemistry	J Organometallic Chem
Journal of Physical Chemistry	J Phys. Chem
Journal of Polymer Science	J Polym Sci
Makromoleculare Chemie	Makromolec Chem
Zeitschrift fur Chemie	Z Chem

СОКРАЩЕНИЯ В БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ОПИСАНИЯХ

в – выпуск	К – Киев	Хар – Харьков	Fr M – Frankfurt am Main	Münch. – München
отв ред – ответствен ный редактор	Киш – Кишиев	Amst – Amsterdam	Gen – Geneve	N Y – New York
прил – приложение	Л – Ленинград	Antw – Antwerpen	Gott – Gottingen	Oxf – Oxford
ред – редактор	М – Москва	B – Berlin	Hamb – Hamburg	P – Paris
сб – сборник	М – Л – Москва – Ленинград	B Aires – Buenos Aires	Hdlb – Heidelberg	Phil – Philadelphia
сокр – сокращенный	Новосиб – Новосибирск	Balt – Baltimore	Hels – Helsinki, Helsingfors	Rio de J – Rio de Janeiro
сост – составитель	Од – Одесса	Bdpst – Budapest	Kbh – Kobenhavn	S F – San Francisco
ч – часть	П – Петроград (Петербург)	Berk – Berkeley	L – London	Stuttg – Stuttgart
А -А – Алма-Ата	СПБ – Санкт Петербург	Brat – Bratislava	Los Ang – Los Angeles	Stockh – Stockholm
Аш – Ашхабад	Тал – Таллин	Brux Bruxelles	Lpz – Leipzig	W – Wien
Г – Горький	Таш – Ташкент	Buc – Bucuresti	Mass – Massachusetts	Warsz – Warszawa
Душ – Душанбе	Тб – Тбилиси	Camb – Cambridge	Melb – Melbourne	Wash – Washington
Ер Ереван	Фр – Фрунзе	Chi Chicago	Mex Mexico	Z – Zürich
		Cph – Copenhagen Copenhague	Mil – Milano	

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

a b c – длины ребер элементарной кристаллической решетки
Ac – ацил
Alk алкил
Ar – арил
C^0_p – теплоемкость при постоянном давлении в стандартном состоянии при 298 15 К
C теплоемкость при постоянном объеме
d^t_4 – плотность при температуре t отнесенная к плотности воды при 4 °С
$d_{крит}$ – критическая плотность
$\Delta G^0_{бр}$ – энергия Гиббса образования вещества в стандартном состоянии при 298 15 К
Hal – галоген
$\Delta H_{возг}$ – энтальпия возгонки
$\Delta H_{исп}$ – энтальпия испарения
$\Delta H^0_{обр}$ – энтальпия образования вещества в стандартном состоянии при 298 15 К
$\Delta H_{пл}$ – энтальпия плавления
$\Delta H_{пол}$ – энтальпия полимеризации
$\Delta H^0_{сгор}$ – энтальпия сгорания для стандартного состояния
n^t_D показатель преломления для желтой линии натрия (589 нм) при температуре t
K константа ионизации (кислоты, основания)
p – давление
$p_{крит}$ – критическое давление
Ph – фенил
pH – водородный показатель
pI – изоэлектрическая точка
pK_a отрицательный десятичный логарифм константы ионизации (кислоты, основания)
pK_{in} – отрицательный десятичный логарифм константы равновесия для индикатора
S^0_{298} – энтропия в стандартном состоянии при 298 15 К
$T_{1/2}$ – период полураспада
$t_{крит}$ – критическая температура
tg δ – тангенс угла диэлектрических потерь
$v_{крит}$ – критический объем
z – число формульных единиц в элементарной ячейке
α β, γ – величины углов между ребрами элементарной ячейки
$[\alpha]_D$ – удельное вращение для желтой линии натрия (589 нм) при температуре t
γ – поверхностное натяжение
ε – диэлектрическая проницаемость, молярный коэффициент экстинкции
η – вязкость
λ – длина волны
μ – абсолютная величина дипольного момента
ρ удельное электрическое сопротивление
$\sigma_{изг}$ – предел прочности при изгибе
$\sigma_{раст}$ – предел прочности при растяжении
$\sigma_{сдв}$ – предел прочности при сдвиге
$\sigma_{сж}$ – предел прочности при сжатии

МЕЖДУНАРОДНАЯ СИСТЕМА ЕДИНИЦ (СИ)

Физическая величина	Размерность	Наименование единицы	Обозначение: международное	Обозначение: русское	Размер единицы
Основные единицы					
Длина	L	метр	m	м	Определен спец. международным соглашением
Масса	M	килограмм	kg	кг	
Время	T	секунда	s	с	
Сила электрич. тока	I	ампер	A	А	
Термодинамич. т-ра	θ	кельвин	K	К	
Кол-во в-ва	N	моль	mol	моль	
Сила света	J	кандела	cd	кд	
Дополнительные единицы					
Плоский угол		радиан	rad	рад	
Телесный угол		стерадиан	sr	ср	
Некоторые производные единицы					
Площадь	L^2	квадратный метр	m^2	$м^2$	$м^2$
Объем, вместимость	L^3	кубич. метр	m^3	$м^3$	$м^3$
Скорость	LT^{-1}	метр в секунду	m/s	м/с	$м \cdot с^{-1}$
Ускорение	LT^{-2}	метр на секунду в квадрате	m/s^2	$м/с^2$	$м \cdot с^{-2}$
Угловая скорость	T^{-1}	радиан в секунду	rad/s	рад/с	$рад \cdot с^{-1}$
Угловое ускорение	T^{-2}	радиан на секунду в квадрате	rad/s^2	$рад/с^2$	$рад \cdot с^{-2}$
Частота периодич. процесса	T^{-1}	герц	Hz	Гц	$с^{-1}$
Частота вращения	T^{-1}	секунда в минус первой степени	s^{-1}	$с^{-1}$	$с^{-1}$
Плотность	$L^{-3}M$	килограмм на кубич. метр	kg/m^3	$кг/м^3$	$м^{-3} \cdot кг$
Сила	LMT^{-2}	ньютон	N	Н	$м \cdot кг \cdot с^{-2}$
Давление, мех. напряжение	$L^{-1}MT^{-2}$	паскаль	Pa	Па	$м^{-1} \cdot кг \cdot с^{-2}$
Кинематич. вязкость	L^2T^{-1}	квадратный метр на секунду	m^2/s	$м^2/с$	$м^2 \cdot с^{-1}$
Динамич. вязкость	$L^{-1}MT^{-1}$	паскаль-секунда	Pa·s	Па·с	$м^{-1} \cdot кг \cdot с^{-1}$
Работа, энергия, кол-во теплоты	L^2MT^{-2}	джоуль	J	Дж	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-2}$
Мощность	L^2MT^{-3}	ватт	W	Вт	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-3}$
Кол-во электричества	TI	кулон	C	Кл	с·А
Электрич. напряжение	$L^2MT^{-3}I^{-1}$	вольт	V	В	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-3} \cdot А^{-1}$
Электродвижущая сила	$L^2MT^{-3}I^{-1}$	вольт	V	В	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-3} \cdot А^{-1}$
Напряженность электрич. поля	$LMT^{-3}I^{-1}$	вольт на метр	V/m	В/м	$м \cdot кг \cdot с^{-3} \cdot А^{-1}$
Электрич. сопротивление	$L^2MT^{-3}I^{-2}$	ом	Ω	Ом	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-3} \cdot А^{-2}$
Электрич. проводимость	$L^{-2}M^{-1}T^3I^2$	сименс	S	См	$м^{-2} \cdot кг^{-1} \cdot с^3 \cdot А^2$
Электрич. емкость	$L^{-2}M^{-1}T^4I^2$	фарад	F	Ф	$м^{-2} \cdot кг^{-1} \cdot с^4 \cdot А^2$
Магнитный поток	$L^2MT^{-2}I^{-1}$	вебер	Wb	Вб	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-2} \cdot А^{-1}$
Индуктивность	$L^2MT^{-2}I^{-2}$	генри	H	Гн	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-2} \cdot А^{-2}$
Магнитная индукция	$MT^{-2}I^{-1}$	тесла	T	Тл	$кг \cdot с^{-2} \cdot А^{-1}$
Напряженность магнитного поля	$L^{-1}I$	ампер на метр	A/m	А/м	$м^{-1} \cdot А$
Магнитодвижущая сила	I	ампер	A	А	А
Энтропия	$L^2MT^{-2}\theta^{-1}$	джоуль на кельвин	J/K	Дж/К	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-2} \cdot К^{-1}$
Энтропия молярная	$L^2MT^{-2}\theta^{-1}N^{-1}$	джоуль на моль-кельвин	J/(mol·K)	Дж/(моль·К)	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-2} \cdot К^{-1} \cdot моль^{-1}$
Теплоемкость	$L^2MT^{-2}\theta^{-1}$	джоуль на кельвин	J/K	Дж/К	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-2} \cdot К^{-1}$
Теплоемкость удельная	$L^2T^{-2}\theta^{-1}$	джоуль на килограмм-кельвин	J/(kg·K)	Дж/(кг·К)	$м^2 \cdot с^{-2} \cdot К^{-1}$
Теплоемкость молярная	$L^2MT^{-2}\theta^{-1}N^{-1}$	джоуль на моль-кельвин	J/(mol·K)	Дж/(моль·К)	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-2} \cdot К^{-1} \cdot моль^{-1}$
Теплопроводность	$LMT^{-3}\theta^{-1}$	ватт на метр-кельвин	W/(m·K)	Вт/(м·К)	$м \cdot кг \cdot с^{-3} \cdot К^{-1}$
Интенсивность излучения	MT^{-3}	ватт на квадратный метр	W/m^2	$Вт/м^2$	$кг \cdot с^{-3}$
Волновое число	L^{-1}	метр в минус первой степени	m^{-1}	$м^{-1}$	$м^{-1}$
Световой поток	J	люмен	lm	лм	кд·ср
Яркость	$L^{-2}J$	кандела на квадратный метр	cd/m^2	$кд/м^2$	$м^{-2} \cdot кд$
Освещенность	$L^{-2}J$	люкс	lx	лк	$м^{-2} \cdot кд \cdot ср$
Молярная масса	MN^{-1}	килограмм на моль	kg/mol	кг/моль	$кг \cdot моль^{-1}$
Молярный объем	L^3N^{-1}	кубич. метр на моль	m^3/mol	$м^3/моль$	$м^3 \cdot моль^{-1}$
Тепловой эффект хим. р-ции	L^2MT^{-2}	джоуль	J	Дж	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-2}$
Молярная внутр. энергия, молярная энтальпия, хим. потенциал, хим. сродство, энергия активации	$L^2MT^{-2}N^{-1}$	джоуль на моль	J/mol	Дж/моль	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-2} \cdot моль^{-1}$
Концентрация молекул	L^{-3}	метр в минус третьей степени	m^{-3}	$м^{-3}$	$м^{-3}$
Концентрация массовая	$L^{-3}M$	килограмм на кубич. метр	kg/m^3	$кг/м^3$	$кг \cdot м^{-3}$
Концентрация молярная	$L^{-3}N$	моль на кубич. метр	mol/m^3	$моль/м^3$	$м^{-3} \cdot моль$
Моляльность	$M^{-1}N$	моль на килограмм	mol/kg	моль/кг	$кг^{-1} \cdot моль$
Удельная адсорбция	$M^{-1}N$	моль на килограмм	mol/kg	моль/кг	$кг^{-1} \cdot моль$
Летучесть (фугитивность), осмотич. давление	$L^{-1}MT^{-2}$	паскаль	Pa	Па	$м^{-1} \cdot кг \cdot с^{-2}$
Коэф. диффузии	L^2T^{-1}	квадратный метр на секунду	m^2/s	$м^2/с$	$м^2 \cdot с^{-1}$
Скорость хим. р-ции	$L^{-3}T^{-1}N$	моль на кубич. метр в секунду	$mol/(m^3 \cdot s)$	$моль/(м^3 \cdot с)$	$м^{-3} \cdot с^{-1} \cdot моль$
Степень дисперсности	L^{-1}	метр в минус первой степени	m^{-1}	$м^{-1}$	$м^{-1}$
Удельная площадь пов-сти	L^2M^{-1}	квадратный метр на килограмм	m^2/kg	$м^2/кг$	$м^2 \cdot кг^{-1}$
Электрич. дипольный момент	LTI	кулон-метр	C·m	Кл·м	м·с·А
Поляризуемость	$M^{-1}T^4I^2$	кулон-квадратный метр на вольт	$C \cdot m^2/V$	$Кл \cdot м^2/В$	$кг^{-1} \cdot с^4 \cdot А^2$
Молекулярная рефракция	$M^{-1}T^4I^2N^{-1}$	кулон-квадратный метр на вольт-моль	$C \cdot m^2/(V \cdot mol)$	$Кл \cdot м^2/(В \cdot моль)$	$кг^{-1} \cdot с^4 \cdot А^2 \cdot моль^{-1}$
Ионная сила р-ра	$M^{-1}N$	моль на килограмм	mol/kg	моль/кг	$кг^{-1} \cdot моль$
Окислит.-восстановит. потенциал	$L^2MT^{-3}I^{-1}$	вольт	V	В	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-3} \cdot А^{-1}$
Подвижность ионов	$M^{-1}T^2I$	квадратный метр на вольт-секунду	$m^2/(V \cdot s)$	$м^2/(В \cdot с)$	$кг^{-1} \cdot с^2 \cdot А$
Активность нуклида в радиоактивном источнике	T^{-1}	беккерель	Bq	Бк	$с^{-1}$
Поглощенная доза излучения, керма	L^2T^{-2}	грэй	Gy	Гр	$м^2 \cdot с^{-2}$
Эквивалентная доза излучения	L^2T^{-2}	зиверт	Sv	Зв	$м^2 \cdot с^{-2}$

НЕКОТОРЫЕ ВНЕСИСТЕМНЫЕ ЕДИНИЦЫ, ДОПУСКАЕМЫЕ К ПРИМЕНЕНИЮ НАРАВНЕ С ЕДИНИЦАМИ СИ

Единица		
наименование	обозначение	
	международное	русское
Тонна	t	т
Минута	min*	мин*
Час	h*	ч*
Сутки	d*	сут*
Градус	°	°
Минута	′	′
Секунда	″	″
Литр	l	л
Градус Цельсия	°C	С
Гектар	ha	га
Атомная единица массы	u	а е м
Электрон вольт	eV	эВ

* Не допускается применение с приставками

МНОЖИТЕЛИ И ПРИСТАВКИ СИ ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕСЯТИЧНЫХ КРАТНЫХ И ДОЛЬНЫХ ЕДИНИЦ, ИХ НАИМЕНОВАНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

Множитель	Приставка			Множитель	Приставка		
	наименование	обозначение			наименование	обозначение	
		международное	русское			международное	русское
10^{18}	экса	E	Э	10^{-1}	деци	d	д
10^{15}	пета	P	П	10^{-2}	санти	c	с
10^{12}	тера	T	Т	10^{-3}	милли	m	м
10^{9}	гига	G	Г	10^{-6}	микро	μ	мк
10^{6}	мега	M	М	10^{-9}	нано	n	н
10^{3}	кило	k	к	10^{-12}	пико	p	п
10^{2}	гекто	h	г	10^{-15}	фемто	f	ф
10^{1}	дека	da	да	10^{-18}	атто	a	а

НЕКОТОРЫЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ЕДИНИЦАМИ ОДНОРОДНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

(звездочкой отмечены единицы, подлежащие изъятию)

ЕДИНИЦЫ ДЛИНЫ

Единица	м	км	см	мм	мкм	нм	Å*
1 м	1	10^{-3}	10^{2}	10^{3}	10^{6}	10^{9}	10^{10}
1 км	10^{3}	1	10^{5}	10^{6}	10^{9}	10^{12}	10^{13}
1 см	10^{-2}	10^{-5}	1	10	10^{4}	10^{7}	10^{8}
1 мм	10^{-3}	10^{-6}	0,1	1	10^{3}	10^{6}	10^{7}
1 мкм	10^{-6}	10^{-9}	10^{-4}	10^{-3}	1	10^{3}	10^{4}
1 нм	10^{-9}	10^{-12}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-3}	1	10
1 Å*	10^{-10}	10^{-13}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-4}	10^{-1}	1

ЕДИНИЦЫ СКОРОСТИ

Единица	м/с	км/ч	км/с	м/ч	см/с
1 м/с	1	3,6	10^{-3}	3600	100
1 км/ч	0,278	1	$2,78\ 10^{-4}$	10^{3}	27,8
1 км/с	10^{3}	3600	1	$3,6\ 10^{6}$	10^{5}
1 м/ч	$2,78\ 10^{-4}$	10^{-3}	$2,78\ 10^{-7}$	1	$2,78\ 10^{-2}$
1 см/с	10^{-2}	$3,6\ 10^{-2}$	10^{-5}	36	1

ЕДИНИЦЫ ПЛОЩАДИ

Единица	$м^2$	$км^2$	$дм^2$	$см^2$	$мм^2$	$мкм^2$	га
1 $м^2$	1	10^{-6}	10^{2}	10^{4}	10^{6}	10^{12}	10^{-4}
1 $км^2$	10^{6}	1	10^{8}	10^{10}	10^{12}	10^{18}	10^{2}
1 $дм^2$	10^{-2}	10^{-8}	1	10^{2}	10^{4}	10^{10}	10^{-6}
1 $см^2$	10^{-4}	10^{-10}	10^{-2}	1	10^{2}	10^{8}	10^{-8}
1 $мм^2$	10^{-6}	10^{-12}	10^{-4}	10^{-2}	1	10^{6}	10^{-10}
1 $мкм^2$	10^{-12}	10^{-18}	10^{-10}	10^{-8}	10^{-6}	1	10^{-16}
1 га	10^{4}	10^{-2}	10^{6}	10^{8}	10^{10}	10^{16}	1

ЕДИНИЦЫ ПЛОТНОСТИ

Единица	$кг/м^3$	$г/см^3$	кг $дм^3$	т $м^3$	кгс $с^2/м^4$
1 $кг/м^3$	1	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	0,102
1 г $см^3$ (г мл)	10^{3}	1	1	1	102
1 $кг/дм^3$ (кг/л)	10^{3}	1	1	1	102
1 т/$м^3$ (Мг/$м^3$)	10^{3}	1	1	1	102
1 кгс $с^2/м^4$	9,81	$9,81\ 10^{-3}$	$9,81\ 10^{-3}$	$9,81\ 10^{-3}$	1

ЕДИНИЦЫ ОБЪЕМА И ВМЕСТИМОСТИ

Единица	$м^3$	$км^3$	$дм^3$ (л)	$см^3$ (мл)	$мм^3$ (мкл)
1 $м^3$	1	10^{-9}	10^{3}	10^{6}	10^{9}
1 $км^3$	10^{9}	1	10^{12}	10^{15}	10^{18}
1 $дм^3$ (л)	10^{-3}	10^{-12}	1	10^{3}	10^{6}
1 $см^3$ (мл)	10^{-6}	10^{-15}	10^{-3}	1	10^{3}
1 $мм^3$ (мкл)	10^{-9}	10^{-18}	10^{-6}	10^{-3}	1

ЕДИНИЦЫ ОБЪЕМНОГО РАСХОДА

Единица	$м^3/с$	$м^3$/сут	$м^3$/ч	$м^3$/мин
1 $м^3/с$	1	$8,64\ 10^{4}$	$3,60\ 10^{3}$	60
1 $м^3$/сут	$1,16\ 10^{-5}$	1	$4,17\ 10^{-2}$	$6,94\ 10^{-4}$
1 $м^3$/ч	$2,78\ 10^{-4}$	24	1	$1,67\ 10^{-2}$
1 $м^3$/мин	$1,67\ 10^{-2}$	1440	60	1

ЕДИНИЦЫ ВРЕМЕНИ

Единица	с	мс	мкс	сут	ч	мин
1 с	1	10	10^{6}	$1,16\ 10^{-5}$	$2,78\ 10^{-4}$	$1,67\ 10^{-2}$
1 мс	10^{-3}	1	10^{3}	$1,16\ 10^{-8}$	$2,78\ 10^{-7}$	$1,67\ 10^{-5}$
1 мкс	10^{-6}	10^{-3}	1	$1,16\ 10^{-11}$	$2,78\ 10^{-10}$	$1,67\ 10^{-8}$
1 сут	$8,64\ 10^{4}$	$8,64\ 10^{7}$	$8,64\ 10^{10}$	1	24	1440
1 ч	3600	$3,60\ 10^{6}$	$3,60\ 10^{9}$	$4,17\ 10^{-2}$	1	60
1 мин	60	$6,00\ 10^{4}$	$6,00\ 10^{7}$	$6,94\ 10^{-4}$	$1,67\ 10^{-2}$	1

ЕДИНИЦЫ МАССЫ

Единица	кг	т	ц*	г	мг	мкг	кгс $с^2$/м	1 а е м
1 кг	1 00	10^{-3}	10^{-2}	10^{3}	10^{6}	10^{9}	0 102	0 6 10^{27}
1 т	10^{3}	1 00	10 0	10^{6}	10^{9}	10^{12}	102	0 6 10^{30}
1 ц	10^{2}	0 100	1 00	10^{5}	10^{8}	10^{11}	10 2	0 6 10^{29}
1 г	10^{-3}	10^{-6}	10^{-5}	1 00	10^{3}	10^{6}	1 02 10^{-4}	0 6 10^{24}
1 мг	10^{-6}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-3}	1 00	10^{3}	1 02 10^{-7}	0 6 10^{21}
1 мкг	10^{-9}	10^{-1}	10^{-11}	10^{-6}	10^{-3}	1 00	1 02 10^{-10}	0 6 10^{18}
1 кгс $с^2$/м	9 81	9 81 10^{-3}	9 81 10^{-2}	9 81 10^{3}	9 81 10^{6}	9 81 10^{9}	1 00	0 6 10^{26}
1 а е м	1 66 10^{-27}	1 66 10^{-30}	1 66 10^{-29}	1 66 10^{-24}	1 66 10^{-21}	1 66 10^{-18}	1 63 10^{-26}	1 00

ЕДИНИЦЫ МАССОВОГО РАСХОДА

Единица	кг/с	кг/ч	кг мин	т/сут	т/ч	т с	г/с
1 кг/с	1 00	3600	60 0	86 4	3 60	10^{-3}	10^{3}
1 кг/ч	2 78 10^{-4}	1 00	1 67 10^{-2}	2 4 10^{-2}	10^{-3}	2 78 10^{-7}	0 278
1 кг/мин	1 67 10^{-2}	60 0	1 00	1 44	6 00 10^{-2}	1 67 10^{-5}	16 7
1 т/сут	1 16 10^{-2}	41 7	0 694	1 00	4 17 10^{-2}	1 16 10^{-5}	11 6
1 т/ч	0 278	10^{3}	16 7	24 0	1 00	2 78 10^{-4}	278
1 т/с	10^{3}	3 60 10^{6}	6 00 10^{4}	8 64 10^{4}	3 60 10^{3}	1 00	10^{6}
1 г с	10^{-3}	3 60	6 00 10^{-2}	8 64 10^{-1}	3 60 10^{-3}	10^{-6}	1 00

ЕДИНИЦЫ ЧАСТОТЫ

Единица	Гц	ГГц	МГц	кГц
1 Гц	1 00	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}
1 ГГц	10^{9}	1 00	10^{3}	10^{6}
1 МГц	10^{6}	10^{-3}	1 00	10^{3}
1 кГц	10^{3}	10^{-6}	10^{-3}	1 00

ЕДИНИЦЫ ЧАСТОТЫ ВРАЩЕНИЯ

Единица	$с^{-1}$	об с*	об/мин*
1 $с^{-1}$	1 00	1 00	60
1 об с*	1 00	1 00	60
1 об мин*	1 67 10^{-2}	1 67 10^{-2}	1 00

ЕДИНИЦЫ СИЛЫ

Единица	Н	МН	кН	мН	мкН	дин*	тс*	кгс*
1 Н	1 00	10^{-6}	10^{-3}	10^{3}	10^{6}	10^{5}	1 02 10^{-4}	0 102
1 МН	10^{6}	1 00	10^{3}	10^{9}	10^{12}	10^{11}	102	1 02 10^{5}
1 кН (стен)	10^{3}	10^{-3}	1 00	10^{6}	10^{9}	10^{8}	0 102	102
1 мН	10^{-3}	10^{-9}	10^{-6}	1 00	10^{3}	100	1 02 10^{-7}	1 02 10^{-4}
1 мкН	10^{-6}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-3}	1 00	0 100	1 02 10^{-10}	1 02 10^{-7}
1 дин*	10^{-5}	10^{-11}	10^{-8}	10^{-2}	10 0	1 00	1 02 10^{-9}	1 02 10^{-6}
1 тс*	9 81 10^{3}	9 81 10^{-3}	9 81	9 81 10^{6}	9 81 10^{9}	9,81 10^{8}	1 00	10^{3}
1 кгс*	9 81	9 81 10^{-6}	9 81 10^{-3}	9 81 10^{3}	9 81 10^{6}	9 81 10^{5}	10^{-3}	1 00

ЕДИНИЦЫ РАБОТЫ, ЭНЕРГИИ И КОЛИЧЕСТВА ТЕПЛОТЫ

Единица	Дж	МДж	кДж	эрг*	кал*	ккал*	Вт ч	кВт ч	кгс м	л с ч	эВ
1 Дж	1 00	10^{-6}	10^{-3}	10^{7}	0 239	2 39 10^{-4}	2 78 10^{-4}	2 78 10^{-7}	0 102	3 8 10^{-7}	6 24 10^{18}
1 МДж	10^{6}	1 00	10^{3}	10^{13}	2 39 10^{5}	239	278	0 278	1 02 10^{5}	0 38	6 24 10^{24}
1 кДж	10^{3}	10^{-3}	1 00	10^{10}	239	0 239	0 278	2 78 10^{-4}	102	3 80 10^{-4}	6 24 10^{21}
1 эрг*	10	10^{-13}	10^{-10}	1 00	2 39 10^{-8}	2 39 10^{-11}	2 78 10^{-11}	2 78 10^{-14}	1 02 10^{-8}	3 80 10^{-14}	6 24 10^{11}
1 кал*	4 19	4 19 10^{-6}	4 19 10^{-3}	4 19 10^{7}	100	10^{-3}	1 16 10^{-3}	1 16 10^{-6}	0 427	1 58 10^{-6}	2 61 10^{19}
1 ккал*	4 19 10^{3}	4 19 10^{-3}	4 19	4 19 10^{10}	10^{3}	1 00	1 16	1 16 10^{-3}	427	1 58 10^{-3}	2 61 10^{22}
1 Вт ч	3600	3 60 10^{-3}	3 60	3 60 10^{10}	860	0 860	1 00	10^{-3}	367	1 36 10^{-3}	2 25 10^{22}
1 кВт ч	3 60 10^{6}	3 60	3 60 10^{3}	3 60 10^{13}	8 65 10^{5}	860	10^{3}	1 00	3 67 10^{5}	1 36	2 25 10^{25}
1 кгс м	9 81	9 81 10^{-6}	9 81 10^{-3}	9 81 10^{7}	2 34	2 34 10^{-3}	2 72 10^{-3}	2 72 10^{-6}	1 00	3 7 10^{-6}	6 13 10^{19}
1 л с ч	2 65 10^{6}	2 65	2 65 10^{3}	2 65 10^{13}	6 32 10^{5}	632	736	0 736	2 70 10^{5}	1 00	1 65 10^{25}
1 эВ	1 60 10^{-19}	1 60 10^{-25}	1 60 10^{-22}	1 60 10^{-12}	3 83 10^{-20}	3 83 10^{-23}	4 45 10^{-23}	4 45 10^{-26}	1 63 10^{-20}	6 1 10^{-26}	1 00

ЕДИНИЦЫ УДЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Единица	Дж/кг	МДж/кг	кДж/кг	эрг/г	кал/кг	кВт ч/кг	кгс м/кг	гс см/г
1 Дж/кг	1 00	10^{-6}	10^{-3}	10^{4}	2 39 10^{-4}	2 78 10^{-7}	0 102	10 2
1 МДж/кг	10^{6}	1 00	10^{3}	10^{10}	239	0 278	1 02 10^{5}	1 02 10^{7}
1 кДж/кг	10^{3}	10^{-3}	1 00	10^{7}	0 239	2 78 10^{-4}	102	1 02 10^{4}
1 эрг/г	10^{-4}	10^{-10}	10^{-7}	1 00	2 39 10^{-8}	2 78 10^{-11}	1 02 10^{-5}	1 02 10^{-3}
1 ккал/кг (кал/г)	4 19 10^{3}	4 19 10^{-3}	4 19	4 19 10^{7}	1 00	1 16 10^{-3}	427	4 27 10^{4}
1 кВт ч/кг	3 60 10^{6}	3 60	3 60 10^{3}	3 60 10^{10}	860	1 00	3 67 10^{5}	3 67 10^{7}
1 кгс м/кг	9 81	9 81 10^{-6}	9 81 10^{-3}	9 81 10^{4}	2 34 10^{-3}	2 72 10^{-6}	1 00	10^{2}
1 гс см/г	9 81 10^{-2}	9 81 10^{-8}	9 81 10^{-5}	981	2 34 10^{-5}	2 72 10^{-8}	10^{-2}	1 00

ЕДИНИЦЫ МОЩНОСТИ

Единица	Вт	кВт	МВт	ГВт	мВт	л с *	эрг/с	кал/с
1 Вт	1 00	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}	10^{3}	1,36 10^{-3}	10^{7}	0,239
1 кВт	10^{3}	1,00	10^{-3}	10^{-6}	10^{6}	1,36	10^{10}	239
1 МВт	10^{6}	10^{3}	1,00	10^{-3}	10^{9}	1,36 10^{3}	10^{13}	2,39 10^{5}
1 ГВт	10^{9}	10^{6}	10^{3}	1,00	10^{12}	1,36 10^{6}	10^{16}	2,36 10^{8}
1 мВт	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}	10^{-12}	1,00	1,36 10^{-6}	10^{4}	2,39 10^{-4}
1 л с *	736	0 736	7,36 10^{-4}	7,36 10^{-7}	7,36 10^{5}	1,00	7,36 10^{9}	176
1 эрг/с	10^{-7}	10^{-10}	10^{13}	10^{-16}	10^{-4}	1,36 10^{-10}	1,00	2,39 10^{-8}
1 кал/с	4,19	4,19 10^{-3}	4,19 10^{-6}	4,19 10^{-9}	4,19 10^{3}	5,69 10^{-3}	4,19 10^{7}	1,00

ЕДИНИЦЫ ДАВЛЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКОГО НАПРЯЖЕНИЯ

Единица	Па	ГПа	МПа	кПа	мПа	бар *	дин/см^2	кгс/см^2*	мм вод ст *	мм рт ст *
1 Па (Н/м^2)	1,00	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{3}	10^{-5}	10	1,02 10^{-5}	0,102	7,5 10^{-3}
1 ГПа	10^{9}	1,00	10^{3}	10^{6}	10^{12}	10^{4}	10^{10}	1,02 10^{4}	1,02 10^{8}	7,5 10^{6}
1 МПа	10^{6}	10^{-3}	1,00	10^{3}	10^{9}	10	10^{7}	10,2	1,02 10^{5}	7,5 10^{3}
1 кПа	10^{3}	10^{-6}	10^{-3}	1,00	10^{6}	10^{-2}	10^{4}	1,02 10^{-2}	102	7,5
1 мПа	10^{-3}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	1,00	10 ^{8}	10^{-2}	1,02 10^{-8}	1,02 10^{-4}	7,5 10^{-6}
1 бар *	10^{5}	10^{-4}	0,100	10^{2}	10^{8}	1,00	10^{6}	1,02	1,02 10^{4}	750
1 дин/см^2	0,100	10^{-10}	10^{-7}	10^{-4}	10^{2}	10^{-6}	1,00	1,02 10^{-6}	1,02 10^{-2}	7,50 10^{-4}
1 кгс/см^2*	9,81 10^{4}	9,81 10^{-5}	9,81 10^{-2}	98,1	9,81 10^{7}	0,981	9 81 10^{5}	1,00	10^{4}	735
1 мм вод ст *	9,81	9,81 10^{-9}	9,81 10^{-6}	9,81 10^{-3}	9,81 10^{3}	9,81 10^{-5}	98,1	10 ^{4}	1,00	7,35 10^{-2}
1 мм рт ст *	133	1,33 10^{-7}	1,33 10^{-4}	0,133	1,33 10^{5}	1,33 10^{-3}	1,33 10^{3}	1,36 10^{-3}	13,6	1,00

ЕДИНИЦЫ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ

Единица	Па с	П *	кгс с/м^2*
Па с	1 00	10	0,102
П (пауз) *	0,100	1 00	1,02 10^{-2}
кгс с/м^2*	9 81	9 81	1,00

ЕДИНИЦЫ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ

Единица	м^2/с	м^2/ч	см^2/с	мм^2/с
1 м^2/с	1,00	3600	10^{4}	10^{6}
1 м^2/ч	2,78 10^{-4}	1 00	2 78	278
1 Ст * (см^2/с)	10^{-4}	0,360	1,00	10^{2}
1 сСт (сантистокс)* [мм^2/с]	10^{-6}	3,60 10^{-3}	10^{-2}	1,00

ЕДИНИЦЫ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Единица	Н/м	дин/см	кгс/м	гс/см
1 Н/м	1,00	10^{3}	0,102	1,02
1 мН/м (дин/см)	10^{-3}	1,00	1,02 10^{-4}	1,02 10^{-3}
1 кгс/м	9,81	9,81 10^{3}	1 00	10 0
1 гс/см	0,981	981	0,100	1 00

ЕДИНИЦЫ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Единица	Дж/(кг К)	кДж/(кг К)	эрг/(г °С)	ккал/(кг °С)
1 Дж/(кг К)	1,00	10^{-3}	10^{4}	2,39 10^{-4}
1 кДж/(кг К) [1 Дж/(г К)]	10^{3}	1,00	10^{-}	0,239
1 эрг/(г °С)	10^{-4}	10 ^{7}	1 00	2,39 10 ^{8}
1 ккал/(кг °С) [кал/(г °С)]	4,19 10^{3}	4,19	4 19 10	1,00

ЕДИНИЦЫ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Единица	Вт/(м К)	кВт/(м К)	Вт/(см К)	эрг/(с см °С)	ккал/(ч м °С)	кал/(с см °С)
1 Вт/(м К)	1,00	10 ^{3}	10^{-2}	10^{5}	0 860	2 39 10^{-3}
1 кВт/(м К)	10^{3}	1,00	10,0	10^{8}	860	2 39
1 Вт/(см К)	10^{2}	0 100	1,00	10^{7}	86 0	0 239
1 эрг/(с см °С)	10 ^{5}	10 ^{8}	10 ^{7}	1 00	8,60 10 ^{6}	2 39 10^{-8}
1 ккал/(ч м °С)	1,16	1,16 10^{-3}	1,16 10 ^{2}	1,16 10^{5}	1 00	2 78 10 ^{3}
1 кал/(с см °С)	419	0,419	4,19	4,19 10^{7}	360	1,00

ЕДИНИЦЫ ТЕМПЕРАТУРЫ

Температура	Градусы		
	К	°С	°F
T, К (градусы Кельвина)	1 00	$t_ц$ + 273 15	$t_ф$ 1,8 + 255 37
$t_ц$, °С (градусы Цельсия)	T − 273 15	1 00	($t_ф$ − 32)/1,8
$t_ф$ °F (градусы Фаренгейта)	1 8(T − 255 37)	1 8$t_ц$ + 32	1 00

ЕДИНИЦЫ ТЕПЛОВОГО ПОТОКА (ТЕПЛОВОЙ МОЩНОСТИ)

Единица	Вт	ГВт	МВт	кВт	эрг	Гкал/ч	Мкал/ч	ккал/ч	кал/с	Мкал/сут
1 Вт	1,00	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{7}	8,60 10^{-7}	8,60 10^{-4}	0,860	0,239	2,06 10^{-2}
1 ГВт	10^{9}	1,00	10^{3}	10^{6}	10^{16}	860	8,60 10^{5}	8,60 10^{8}	2,39 10^{8}	2,06 10^{7}
1 МВт	10^{6}	10^{-3}	1 00	10^{3}	10^{13}	0,860	860	8,60 10^{5}	2,39 10^{5}	2,06 10^{4}
1 кВт	10^{3}	10^{-6}	10^{-3}	1,00	10^{10}	8,60 10^{-4}	0,860	860	239	20 6
1 эрг	10^{-7}	10^{-16}	10^{-13}	10^{-10}	1,00	8,60 10^{-14}	8,60 10^{-11}	8,60 10^{-8}	2,39 10^{-8}	2,06 10^{-9}
1 Гкал/ч	1,16 10^{6}	1 16 10^{-3}	1,16	1,16 10^{3}	1,16 10^{13}	1,00	10^{3}	10^{6}	2,77 10^{5}	2,39 10^{4}
1 Мкал/ч	1,16 10^{3}	1 16 10^{-6}	1,16 10^{-3}	1,16	1,16 10^{10}	10^{-3}	1,00	10^{3}	277	23,9
1 ккал/ч	1 16	1,16 10^{-9}	1 16 10^{-6}	1,16 10^{-3}	1,16 10^{7}	10^{-6}	10^{-3}	1,00	0,278	2,39 10^{-2}
1 кал/с	4,19	4,19 10^{-9}	4,19 10^{-6}	4,19 10^{-3}	4,19 10^{7}	3,60 10^{-6}	3,60 10^{-3}	3,60	1,00	8,60 10^{-2}
1 Мкал/сут	48 50	4,85 10^{-8}	4,85 10^{-5}	4,85 10^{-2}	4,85 10^{8}	4,85 10^{-5}	4,85 10^{-2}	41,8	11,6	1,00

ЕДИНИЦЫ КОЛИЧЕСТВА ЭЛЕКТРИЧЕСТВА

Единица	Кл	ГКл	МКл	кКл	мКл	мкКл	нКл	пКл	А ч
1 Кл (А с)	1,00	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{3}	10^{6}	10^{9}	10^{12}	2 78 10^{-4}
1 ГКл	10^{9}	1,00	10^{3}	10^{6}	10^{12}	10^{15}	10^{18}	10^{21}	2,78 10^{5}
1 МКл	10^{6}	10^{-3}	1,00	10^{3}	10^{9}	10^{12}	10^{15}	10^{18}	278
1 кКл	10^{3}	10^{-6}	10^{-3}	1,00	10^{6}	10^{9}	10^{12}	10^{15}	0,278
1 мКл	10^{-3}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	1 00	10^{3}	10^{6}	10^{9}	2,78 10^{-7}
1 мкКл	10^{-6}	10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-3}	1,00	10^{3}	10^{6}	2,78 10^{-10}
1 нКл	10^{-9}	10^{-18}	10^{-15}	10^{-12}	10^{-6}	10^{-3}	1,00	10^{3}	2 78 10^{-13}
1 пКл	10^{-12}	10^{-21}	10^{-18}	10^{-15}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	1 00	2,78 10^{-16}
1 А ч	3,60 10^{3}	3,60 10^{-6}	3,60 10^{-3}	3 60	3 60 10^{6}	3 60 10^{9}	3,60 10^{12}	3 60 10^{15}	1,00

ЕДИНИЦЫ РАЗНОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Единица	В	МВ	кВ	мВ	мкВ
1 В	1 00	10^{-6}	10^{-3}	10^{3}	10^{6}
1 МВ	10^{6}	1 00	10^{3}	10^{9}	10^{12}
1 кВ	10^{3}	10^{-3}	1 00	10^{6}	10^{9}
1 мВ	10^{-3}	10^{-9}	10^{-6}	1 00	10^{3}
1 мкВ	10^{-6}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-3}	1 00

В тех же единицах выражают электрич потенциал, электрич напряжение, электродвижущую силу

ЕДИНИЦЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

Единица	Ом	ТОм	ГОм	МОм	кОм	мОм	мкОМ
1 Ом	1 00	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{3}	10^{6}
1 ТОм	10^{12}	1 00	10^{3}	10^{6}	10^{9}	10^{15}	10^{18}
1 ГОм	10^{9}	10^{-3}	1 00	10^{3}	10^{6}	10^{12}	10^{15}
1 МОм	10^{6}	10^{-6}	10^{-3}	1 00	10^{3}	10^{9}	10^{12}
1 кОм	10^{3}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	1 00	10^{6}	10^{9}
1 мОм	10^{-3}	10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	1 00	10^{3}
1 мкОм	10^{-6}	10^{-18}	10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-3}	1,00

ЕДИНИЦЫ НАПРЯЖЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Единица	В/м	МВ/м	кВ/м	мВ/м	мкВ/м	кВ/см	В/см
1 В/м	1 00	10^{-6}	10^{-3}	10^{3}	10^{6}	10^{-5}	10^{-2}
1 МВ м (кВ мм)	10^{6}	1 00	10^{3}	10^{9}	10^{12}	10	10^{4}
1 кВ/м (В/мм)	10^{3}	10^{-3}	1 00	10^{6}	10^{9}	10^{2}	10
1 мВ/м	10^{-3}	10^{-9}	10^{-6}	1 00	10^{3}	10^{-8}	10^{-5}
1 мкВ/м	10^{-6}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-3}	1 00	10^{-11}	10^{-8}
1 кВ/см	10^{5}	0 100	10^{2}	10^{8}	10^{11}	1 00	10^{3}
1 В/см	10^{2}	10^{-4}	0 100	10^{5}	10^{8}	10^{-3}	1 00

ЕДИНИЦЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЕМКОСТИ

Единица	Ф	мФ	мкФ	пФ	пФ
1 Ф	1 00	10^{3}	10^{6}	10^{9}	10^{12}
1 мФ	10^{-3}	1 00	10^{3}	10^{6}	10^{9}
1 мкФ	10^{-6}	10^{-3}	1 00	10^{3}	10^{6}
1 пФ	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	1 00	10^{3}
1 пФ	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	1 00

ЕДИНИЦЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Единица	См	кСм	мСм	мкСм
1 См ($Ом^{-1}$)	1 00	10^{-3}	10^{3}	10^{6}
1 кСм	10^{3}	1 00	10^{6}	10^{9}
1 мСм	10^{-3}	10^{-6}	1 00	10^{3}
1 мкСм	10^{-6}	10^{-9}	10^{-3}	1 00

ЕДИНИЦЫ НАПРЯЖЕННОСТИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Единица	А/м	кА/м	А/см	Э*
1 А/м	1 00	10^{-3}	10^{-2}	1 26 10^{-2}
1 кА/м	10^{3}	1 00	10 0	12 6
1 А/см	10^{2}	0 101	1 00	1 26
1 Э* (эрстед)	79 6	7 96 × × 10^{-3}	0 796	1 00

ЕДИНИЦЫ ИНДУКТИВНОСТИ

Единица	Гн	кГн	мГн	мкГн	нГн	пГн
1 Гн	1 00	10^{-3}	10^{3}	10^{6}	10^{9}	10^{12}
1 кГн	10^{3}	1 00	10^{6}	10^{9}	10^{12}	10^{15}
1 мГн	10^{-3}	10^{-6}	1 00	10^{3}	10^{6}	10^{9}
1 мкГн	10^{-6}	10^{-9}	10^{-3}	1 00	10^{3}	10^{6}
1 нГн	10^{-9}	10^{-12}	10^{-6}	10^{-3}	1 00	10^{3}
1 пГн	10^{-12}	10^{-15}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	1 00

ЕДИНИЦЫ МАГНИТНОГО ПОТОКА

Единица	Вб	кВб	мВб	мкВб	Мкс*
1 Вб (В с)	1 00	10^{-3}	10^{3}	10^{6}	10^{8}
1 кВб	10^{3}	1 00	10^{6}	10^{9}	10^{11}
1 мВб	10^{-3}	10^{-6}	1 00	10^{3}	10^{5}
1 мкВб	10^{-6}	10^{-9}	10^{-3}	1 00	10^{2}
1 Мкс* (максвелл)	10^{-8}	10^{-11}	10^{-5}	10^{-2}	1,00

ЕДИНИЦЫ МАГНИТНОЙ ИНДУКЦИИ

Единица	Тл	мТл	мкТл	нТл	Вб/см^2	мВб см^2	Гс*	кГс
1 Тл	1 00	10^{3}	10^{6}	10^{9}	10^{-4}	0 100	10^{4}	10,0
1 мТл	10^{-3}	1 00	10^{3}	10^{6}	10^{-7}	10^{-4}	10 0	10^{-2}
1 мкТл	10^{-6}	10^{-3}	1 00	10^{3}	10^{-10}	10^{-7}	10^{-2}	10^{-5}
1 нТл	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	1 00	10^{-13}	10^{-10}	10^{-5}	10^{-8}
1 Вб см^2	10^{4}	10^{7}	10^{10}	10^{13}	1 00	10^{3}	10^{8}	10^{5}
1 мВб/см^2	10 0	10^{4}	10^{7}	10^{10}	10^{-3}	1 00	10^{7}	10^{2}
1 Гс* (гаусс)	10^{-4}	0 100	10^{3}	10^{5}	10^{-8}	10^{-5}	1 00	10^{-3}
1 кГс	0 100	10	10^{5}	10^{8}	10^{-5}	10^{-2}	10^{3}	1 00



АБЛЯЦИО́ННЫЕ МАТЕРИА́ЛЫ (от позднелат. ablatio – отнятие, устранение), теплозащитные материалы, действие к-рых основано на абляции – сложном энергоемком процессе уноса в-ва с пов-сти твердого тела потоком горячего газа. А. м. наносят на пов-сть ракет, космич. аппаратов и камер сгорания ракетных двигателей для обеспечения температурного режима их работы при воздействии интеисивных тепловых потоков

В общей форме абляция м б описана след уравнением:

$$q_к + q_R = G_\Sigma \Delta H_{пл} + \varepsilon\sigma T_W^4 + q_{вд} + G_W \Delta H_W + q_\lambda,$$

где $q_к$ – конвективный тепловой поток к пов-сти материала; q_R – радиац. тепловой поток, G_Σ – суммарный унос массы в результате пиролиза пов-сти, выделения газообразных продуктов и стекаиия расплава; $\Delta H_{пл}$ – энтальпия плавления; G_W – унос продуктов пиролиза; ΔH_W – энтальпия физ.-хим. превращений; ε – коэф черноты; σ – постоянная Стефана – Больцмаиа; T_W – абс т-ра пов-сти; $q_{вд}$ – тепло, отводимое в результате вдува газообразных продуктов пиролиза; q_λ – тепловой поток к защищаемой пов-сти.

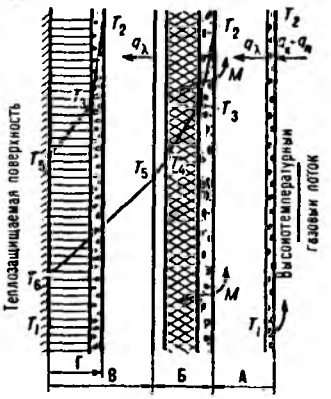


Схема тепло- и массообмена в комбинированном абляционном материале А – уносимый слой, Б – зона абляции, В – неизменный материал, Г – пример возможного достижения зоной Б теплозащищаемой стенки, $q_к$, q_R, q_λ – см обозначения в тексте, T_1 – начальная т-ра, T_2 – т-ра кипения, T_3 – т-ра плавления, T_4 – т-ра начала «коксования», T_5 – т-ра начала термич разложения, T_6 – т-ра теплозащищаемой стенки в момент времени, соответствующий указанному положению зоны Б, М – направление движения уносимой массы

Различают след. виды А. м.: разлагающиеся (политетрафторэтилен, полиэтилен и др.), сублимирующиеся (иапр., графит при т-рах ок. 3800 °С, давлениях до 10 МПа и отсутствии окисляющего агента), плавящиеся (кварц, пенокерамика и др.). Наиб. распространены армированные орг. и кремнийорг. материалы, абляция к-рых характеризуется совокупностью неск. одновременно протекающих процессов, как показано на рисунке В начальный момент на повсти образуется пленка расплава и начииается нагрев нижележащих слоев, возникает зона абляции, т. е плавления и пиролиза с образованием твердого, обычно пористого углеродного остатка С течением времени эта зона смещается в сторону защищаемой пов-сти, толщина слоя неизменного А. м уменьшается, а т-ра возрастает После окончания воздействия высокотемпературного газового потока зона абляции может достигнуть защищаемой пов-сти, что допустимо лишь по истечении расчетного времени работы изделия.

А м могут быть твердыми (на основе термореактивных синтетич. смол и линейных полимеров) и эластичными (на основе нитрильного этилен-пропиленового, синтетич. изопренового каучука и др.); армирование материалов волокнистыми наполнителями существенно улучшает их абляционные св-ва (табл. 1 и 2).

Табл 1 – **АБЛЯЦИЯ ПОЛИМЕРОВ В ДОЗВУКОВОМ ГАЗОВОМ ПОТОКЕ** (*испытания на кислородно-ацетиленовой горелке*)

Полимер	Линейная скорость уноса массы, мм/с	Время достижения 200 °С на обратной стороне образца, с
Полипропилеи	0,597	9,1
Полиэтилен	0,673	9,4
Политетрафторэтилен	0,523	11,8
Кремнийорг. полимер	0,378	14,5
Фенольная смола	0,157	37,0

Табл 2 – **АБЛЯЦИЯ ФЕНОЛЬНЫХ ПЛАСТИКОВ ПРИ СОДЕРЖАНИИ НАПОЛНИТЕЛЯ ОКОЛО 60%**

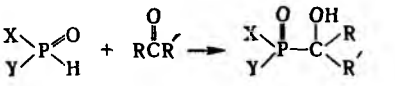
Наполнитель	Линейная скорость уноса массы, мм/с	Время достижения 200°С на обратной стороне образца, с
Стеклоткань	0,112	48,0
Асбестовый войлок	0 081	54,3
Графитовая ткань	0,030	37,0
Кремнеземная ткань	0,028	—

Эластичные А. м. используют гл. обр. для защиты камер сгорания крупногабаритных ракетных двигателей, для виеш. теплозащиты гиперзвуковых самолетов, ракет и космич. аппаратов, входящих в атмосферу Земли или др. планет. Их эластичность, характеризуемая, напр., относит. удлинением при разрыве, может составлять 200% и более. Низкую плотиость А. м. (до 0,16 г/см^3) обеспечивают введением пеиообразователей или полых стеклянных, фенольных или др. микросфер (т. наз. синтактные А. м.).

Лит Бичер Н, Розенсвейг Р Е, «Ракетная техника Журнал Американского ракетного общества» (рус пер), 1961, № 4, с 81–90, Конструкционные свойства пластмасс, пер с англ, М, 1967, с 401–56, Дубинкер Ю Б, Донской А А, Эластомерные теплозащитные материалы Обзор, М, 1969, Полежаев Ю В, Юревич Ф Б, Тепловая защита, М, 1976, с 51–58, Камалов В С, Пронзводство космических аппаратов, М, 1982, с 236

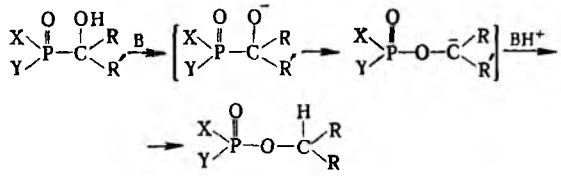
Ю Б Дубинкер, Ф Г Будакова

АБРА́МОВА РЕА́КЦИЯ, α-гидроксиалкилирование орг. гидрофосфорильных соед. (в т.ч. тиогидро- и иминогидрофосфорильных) альдегидами и кетонами в присут. оснований (напр., алкоголятов или аминов) или к-т:

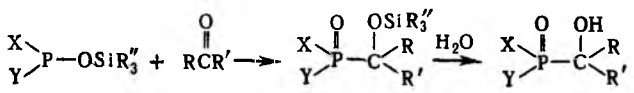


где X, Y – обычно R″O, R″, R''_2N, H, OH, R и R″ – орг радикалы; R′ – орг. радикал или H.

А р. осуществляется по механизму нуклеоф. присоединения При использовании фосфинистых к-т процесс протекает автокаталитически. Легкость протекаиия р-ции определяется электрофильностью карбонильного соед; напр, хлораль реагирует с диалкилфосфитами эиергично и с саморазогреванием, альдегиды и кетоны, не содержащие в α-положении к карбонильной группе электроноакцепторных заместителей, – медленно При нагревании в присут к-т продукты р-ции часто распадаются до исходных в-в, а в присут. оснований (В) претерпевают внутримолекулярную изомеризацию.



Важиая модификация А. р.–взаимод. альдегидов и кетонов с силилфосфитами или силилфосфонитами:



Родственный А. р. процесс–присоединение к альдегидам и кетонам фосфористой или фосфориоватистой к-ты, приводящее к α-гидроксифосфоновым, α-фосфонистым или α-фосфиновым к-там.

А. р. применяют в пром-сти, напр. для синтеза хлорофоса из диметилфосфита и хлораля.

Р-ция открыта А. Е. Арбузовым и М. М. Азоиовским в 1947 иа примере взаимод. диэтилацетофосфоната с диэтилфосфитом Na, позднее подробио изучалась В. С. Абрамовым.

Лит.: Абрамов В. С., в кн.: Химия и применение фосфорорганических соединений, М., 1957, с. 218–22; Пудовик А. Н. [и др.], в кн.: Реакция и методы исследования органических соединений, кн. 19, М., 1968, с. 45–59; Thiem J. [u. a.], «Chemische Berichte», 1977, Bd 110, № 9, S. 3190–3200; Wróblewski A., Konieczko W,. «Monatshefte für Chemie», 1984, Bd 115, № 6/7, S. 785–91.

Э. Е. Нифантьев.

АБСОРБЦИО́ННАЯ СПЕКТРОСКОПИ́Я, изучает спектры поглощения электромагн. излучеиия атомами и молекулами в-ва в разл. агрегатных состояниях. Интенсивность светового потока при его прохождении через исследуемую среду уменьшается вследствие превращения энергии излучения в разл. формы внутр. энергии в-ва и (или) в энергию вторичного излучения. Поглощат. способность в-ва зависит гл. обр. от электронного строеиия атомов и молекул, а также от длины волны и поляризации падающего света, толщины слоя, концентрации в-ва, т-ры, наличия электрич. и магн. полей. Для измерения поглощат. способности используют спектрофотометры–оптич. приборы, состоящие из источника света, камеры для образцов, монохроматора (призма или дифракционная решетка) и детектора. Сигнал от детектора регистрируется в виде непрерывной кривой (спектра поглощеиия) или в виде таблиц, если спектрофотометр имеет встроенную ЭВМ.

Применение А. с. основано на след. законах.

1. Закон Бугера–Ламберта: если среда однородна и слой в-ва перпеидикулярен падающему параллельиому световому потоку, то $I = I_0 \exp(-kd)$, где I_0 и I – интенсивиости соотв. падающего и прошедшего через в-во света, d – толщина слоя, k – коэф. поглощеиия, к-рый не зависит от толщины поглощающего слоя и интенсивиости падающего излучения. Для характеристики поглощат. способности широко используют коэф. экстинкции, или светопоглощения; $k' = k/2{,}303$ (в $см^{-1}$) и оптич. плотность $A = \lg I_0/I$, а также величину пропускания $T = I/I_0$. Отклонения от закона известиы только для световых потоков чрезвычайно большой интенсивности (для лазерного излучеиия). Коэф. k зависит от длины волны падающего света, т. к. его величина определяется электронной конфигурацией молекул и атомов и вероятностями переходов между их электронными уровнями. Совокупность переходов создает спектр поглощения (абсорбции), характерный для данного в-ва.

2. Закон Бера: каждая молекула или атом независимо от относит. расположеиия др. молекул или атомов поглощает одну и ту же долю энергии излучеиия, т. е. $k = \varepsilon c$, где c – концентрация в-ва. Если c выражена в моль/л, ε иаз. молярным коэф. поглощения. Отклонения от этого закона свидетельствуют об образоваиии димеров, полимеров, ассоциатов, о хим. взаимодействии поглощающих частиц.

3. Объединенный закон Бугера–Ламберта–Бера:

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon cd).$$

Вид спектра поглощения определяется как природой образующих его атомов и молекул, так и агрегатным состоянием в-ва. Спектр разреженных атомарных газов – ряд узких дискретиых линий, положение к-рых зависит от энергии основного и возбужденных электронных состояний атомов. Спектры молекулярных газов – полосы, образованные тесно расположенными линиями, соответствующими переходам между колебательным и вращательным энергетич. уровнями молекул. Спектр в-ва в конденсиров. фазе определяется не только природой составляющих его молекул, но и межмол. взаимодействиями, влияющими на структуру электронных уровней. Обычно такой спектр состоит из ряда широких полос разл. интенсивности. Иногда в нем проявляется структура колебат. уровней (особенно у кристаллов при охлаждении). Прозрачные среды, напр. вода, кварц, не имеют в спектре полос поглощения, а обладают лишь границей поглощения.

По спектрам поглощения проводят качеств. и количеств. анализ в-в (см. *Фотометрический анализ, Атомно-абсорбционный анализ*). А. с. широко применяют для изучения строения в-ва. Она особенно эффективна при исследовании процессов в жидких средах; по изменениям положения, интенсивности и формы полос поглощения судят об изменениях состава и строения поглощающих свет частиц без их выделения из р-ров.

Для наблюдения за процессами, происходящими в течение короткого промежутка времени (от неск. с до $\sim 10^{-12}$ с), широко применяют методы кинетич. спектроскопии. Они основаны иа регистрации (с помощью фотопластинок или фотоэлектрич. приемников) спектров поглощения или испускания исследуемой системы после кратковременного воздействия иа нее, иапр. быстрого смешения с реагентами или возбуждения внеш. источником энергии – светом, потоком электронов, электрич. полем и т. п. Спектром сравнения служит спектр «невозбужденной» системы. Методы кинетич. спектроскопии используют для изучения механизма р-ций (в частности, для установления состава промежут. продуктов), количеств. определения скоростей р-ций.

Лит.: Ельяшевич М. А., Атомная и молекулярная спектроскопия, М., 1962; Дайер Д. Р., Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений, М., 1970; Немодрук А. А., Безрогова Е. В., Фотохимические реакции в аналитической химии, М., 1972; Сайдов Г. В., Свердлова О. В., Практическое руководство по абсорбционной молекулярной спектроскопии, Л., 1973; Методы исследования быстрых реакций, пер. с англ., М., 1977.

И. И. Антипова-Каратаева.

АБСО́РБЦИЯ газов (лат. absorptio, от absorbeo – поглощаю), объемное поглощение газов и паров жидкостью (абсорбентом) с образованием р-ра. Применение А. в технике для разделения и очистки газов, выделения паров из паро-газовых смесей основано на разл. р-римости газов и паров в жидкостях. Процесс, обратный А., иаз. десорбцией; его используют для выделения из р-ра поглощенного газа и регенерации абсорбента. Поглощение газов металлами (иапр., водорода палладием) наз. окклюзией. А. – частный случай *сорбции.*

Различают физ. и хим. А. При физической А. эиергия взаимод. молекул газа и абсорбента в р-ре не превышает 20 кДж/моль. При химической А. (или А. с хим. р-цией, часто наз. хемосорбцией) молекулы растворенного газа реагируют с активным компонентом абсорбента – хемосорбентом (энергия взаимод. молекул более 25 кДж/моль) либо в р-ре происходит диссоциация или ассоциация молекул газа. Промежут. варианты А. характеризуются эиергией взаимод. молекул 20–30 кДж/моль. К таким процессам относится растворение с образованием водородной связи, в частности А. ацетилеиа диметилформамидом.

Статика абсорбции. Характеризует термодинамич. равновесие р-ра с паро-газовой смесью, а также материальный и энергетич. балансы процесса.

При физ. А. с образованием идеального р-ра для р-рителя и растворенного газа во всем интервале изменения состава в соответствии с законом Рауля растворимость газа:

$$x^*_{2,\text{ид}} = p^*_2/P^0_2,$$

где P^0_2 – давление паров над чистым сжиженным газом при данной т-ре системы; p_2 – парциальное давление газа, звездочкой обозначаются параметры в-ва в условиях равновесия. Индексы «1» и «2» относятся соотв. к р-рителю и газу. Идеальная р-римость $x^*_{2,\text{ид}}$ – ф-ция только т-ры, св-ва р-рителя влияния на нее не оказывают.

Зависимость р-римости газов x^*_2 от их парциального давления при физ. А. в бесконечно разбавленном р-ре ($x_2 \to 0$) и при низких давлениях P в системе описывается законом Генри (рис. 1, прямые *1–3*).

$$K_H = p^*_2/x^*_2,$$

где K_H – коэф. Генри, изменяющийся с изменением т-ры. Если А. проводят под давлением, но $x^*_2 \to 0$, р-римость газа можно рассчитать по уравнению Кричевского – Казарновского:

$$\ln (f^*_2/x^*_2) = \ln K_\phi = \ln K_H + \bar{V}_2(P - P^0_1)/RT,$$

где K_ϕ – коэф. физ. р-римости, равный K_H при $x_2 \to 0$ и $P \to 0$; f^*_2 – летучесть газа; $\bar{V}$ – парциальный мольный объем растворенного газа в жидкой фазе при бесконечном разбавлении; R – универсальная газовая постоянная; P^0_1 – давление насыщ. паров чистого р-рителя при абс т-ре системы T. Если $0 < x^*_2 \leqslant (0{,}05–0{,}1)$ молярной доли (разбавленные р-ры), то при низких давлениях справедливо ур-ние Сеченова:

$$\ln K_\phi \approx \ln K_H - 2A_{1,2}x^*_2/RT,$$

где $A_{1,2}$ – коэф., не зависящий от состава р-ра.

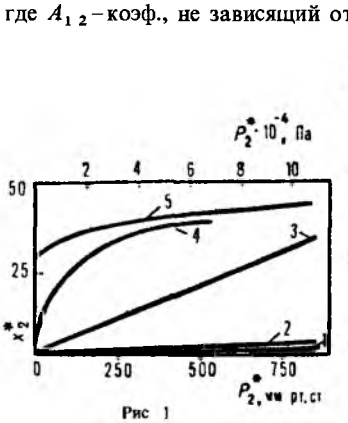


Рис 1

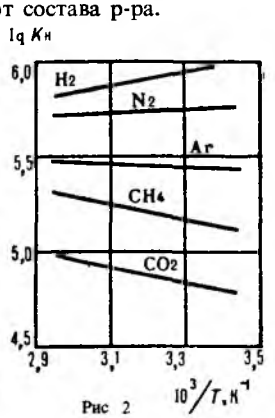


Рис 2

Рис 1 Зависимость р-римости x^*_2 нек-рых газов в жидкостях парциального давления газов над растворами *1* – CO_2 в воде при 20 °С, *2* – CO_2 в пропиленкарбонате при 25 °С, *3* – C_2H_4 в диметилформамиде при 25 °С, *4* – CO_2 в водном р-ре, содержащем 25% K_2CO_3 и 10% диэтаноламина при 60°С, *5* – CO_2 в 2,5 и водном р-ре моноэтаноламина при 20°С, x^*_2 в м³ газа (при нормальных условиях – 20°С и 0,1 МПа) на 1 м³ жидкости

Рис. 2 Зависимость коэф Генри (в мм рт ст /молярные доли) для р-ров газов в додекане от т-ры

Зависимость растворимости газа от температуры как при физ., так и при хим. А. приближенно описывается ур-нием:

$$\ln K_H = A - \Delta H/RT,$$

где ΔH – тепловой эффект растворения газа. Если р-р при А. нагревается, $\Delta H > 0$. С изменением т-ры ΔH обычно либо остается постоянной, либо незначительно изменяется. Р-римость газа в смешанном растворителе (содержащем малополярные компоненты) можно оценить по соотношению:

$$\ln K_{H,\text{см}} = \sum_{N=1,3,4} x^*_N \ln K_{H,N} - \sum_{N=1,3,4} x^*_N \ln \gamma_N,$$

где $K_{H,\text{см}}$, $K_{H,N}$ – коэф. Генри соотв. для газа в смеси р-рителей и для р-ров этого газа в чистых компонентах р-рителя; γ_N – коэф. активности компонентов р-рителя (мольные доли x^*_N относятся к смеси р-рителей, свободной от растворенного газа).

Нек-рые данные о р-римости газов приведены в таблице, где газы и р-рители расположены в порядке возрастания энергетич. параметров ε_1 и ε_2 потенциала Леннард-Джонса. Эти параметры м. б. использованы для приближенной оценки р-римости газов при низких давлениях по ур-нию:

$$\ln x^*_2 = \ln (PT_0/P_0T) - 3\varepsilon_1/k_BT + 6\sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2}/k_BT - 3/2, \quad (1)$$

где x^*_2 – р-римость в 1 м³ газа, приведенная к нормальным условиям (20 °С, 0,1 МПа) на 1 м³ абсорбента; k_B – константа Больцмана; P_0, T_0 – соотв. давление и т-ра при нормальных условиях; P, T – то же при рабочих условиях. Р-римость умеренно растворимых газов в данном р-рителе возрастает линейно с увеличением $\sqrt{\varepsilon_2/k_B}$.

Ниже приведены значения параметров потенциала Леннард-Джонса ε/k_B (в К) для газов (ε_1) и жидкостей (ε_2):

Газы

Гелий	32,0	Криптон	134,7
Неон	39,9	Диоксид углерода	240,0
Водород	58,9	Этан	208,0
Азот	77,7	Этилен	224 7
Оксид углерода	91,7	Ацетилен	268,0
Аргон	101,7	Гемиоксид азота	239,0
Кислород	98,1	Диоксид серы	335,6
Оксид азота	102,0	Сероводород	301,0
Метан	129,0		

Жидкости

Циклогексан	297,1	Сероуглерод	467,0
Диэтиловый эфир	313,8	Метилацетат	469,8
Четыреххлористый углерод	322,0	Метанол	481,8
Этанол	362,6	Этилацетат	521,3
Гексан	399,3	Ацетон	560,2
Бензол	412,3	Вода	809,1

Тепловой эффект растворения газа ΔH линейно изменяется с увеличением $\sqrt{\varepsilon_2/k_B}$; соотв. р-римость плохо р-римых газов ($\varepsilon_2 \ll \varepsilon_1$), в основном He, Ne, H_2, N_2, CO, Ar, O_2 и NO, с возрастанием т-ры увеличивается (за исключением водных р-ров), а р-римость хорошо р-римых газов ($\varepsilon_2 \geqslant \varepsilon_1$) уменьшается. Типичные примеры для бесконечно разбавленных р-ров приведены на рис. 2. Р-римость таких газов, как H_2S, COS, SO_2, HCl, NH_3, Cl_2, обычно значительно выше, чем рассчитанная по ур-нию (1), вследствие специфич. взаимод. с молекулами р-рителя.

При хим. А. поглотит. способность абсорбента (емкость, соответствующая предельному кол-ву газа, к-рый поглощается единицей объема абсорбента) и ΔH больше, чем при физ. А. При необратимой р-ции (напр., при поглощении CO_2 р-рами NaOH с образованием Na_2CO_3) равновесное давление газа над р-ром равно нулю, пока в р-ре есть непрореагировавший абсорбент, и поглотит способность определяется стехиометрией р-ции. При обратимой р-ции давление газа над р-ром равно нулю, но по сравнению с физ. А. резко изменяется характер зависимости р-римости газа от давления (рис. 1, кривые *4*, *5*) Так в простейшем случае, когда в р-ре происходит только одна р-ция и активности компонентов р-ра равны их концентрациям, имеем:

$$p^*_2 = K_x x_1^{h-j} \varkappa_2^{*h}/(1 - j\varkappa^*_2)^j,$$

где $K_x = A_s K_\phi/K_p$ – константа равновесия системы газ – жидкость; K_p – константа равновесия р-ции; $\varkappa^*_2 = x^*_2/x_1$ – равновесная степень превращения абсорбента, x_1 – начальная концентрация абсорбента, h – число молей продуктов р-ции на 1 моль прореагировавшего газа; j – число молей абсорбента, вступивших во взаимод. с 1 молем растворенного газа; A_s – коэф , зависящий от стехиометрич.

РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ ПРИ НОРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ (20 °С, 0,1 МПа) В НЕКОТОРЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ($м^3/м^3$ жидкости)

Газ	Циклогексан	Диэтиловый эфир	Четыреххлористый углерод	Этанол	Гексан	Бензол	Сероуглерод	Метилацетат	Метанол	Этилацетат	Ацетон	Вода
Гелий	0,0236	—	—	0,0281	0,0480	0,0180	—	—	0,0313	—	0,0309	0,0159
Неон	0,0353	—	—	0,402	0,0680	0,271	—	—	0,043	—	—	0,0104
Водород	—	0,121	0,0686	0,071	—	0,058	0,031	0,077	0,085	0,0705	0,083	0,0178
Азот	0,17	0,267	0,157	0,12	0,206	0,116	0,207	0,175	0,135	—	0,135	0,0150
Оксид углерода	0,21	0,362	0,21	—		0,164	0,075	0,236	0,170	0,224	0,235	0,0230
Аргон	0,306	—	0,305	0,240	0,412	0,221	0,164	—	0,250	—	0,273	0,0340
Кислород	0,28	0,451	0,278	0,220		0,220	—	0,27	0,237	—	0,254	0,0310
Оксид азота	0,19		0,321	0,266	—	0,272	—	—	—	—	—	0,0479
Метан	0,89	1,0	0,72	0,505	0,56	0,532	—	0,56	0,494	—	0,584	0,0339
Криптон	0,905		1,12	0,473	1,00	0,680		—	—	—	0,91	0,0580
Диоксид углерода	1,71	5,17	2,34	2,670		2,3	0,825	6,5	3,32	—	7,2	0,8780
Этан			5,72	2,15	3,1	4,05	—	2,92	1,87	2,85	3,15	0,0500
Этилен	—	—	3,92	0,252	2,81	3,33	—	3,44	—		3,67	0,1220
Ацетилен	—	—	3,1	5,8	—	4,85	1,0	22,05	—	18,2	22,8	1,0500
Гемиоксид азота	—	—	4,26	2,78	—	3,38	2,12	5,74	3,09	—	5,45	0,6200
Диоксид серы	—		18,45	112,5		64,3		167	201,0	—	198	33,2000
Сероводород	6,5	—	9,3	7,42	5,43	13,1		—	—	—	—	2,4200

соотношения реагентов. При хим. А. ΔH велика и р-римость сильно зависит от т-ры. Влияние давления на емкость абсорбента обычно мало, поэтому хим. А. термодинамически более выгодна при небольшой концентрации примеси, извлекаемой из газа.

Данные по равновесию газ–жидкость используют при расчете движущей силы А. и при определении коистанты фазового равновесия $m_{ух} = y_2^*/x_2^*$, где $y_2^* = p_2/P$. В частном случае, когда справедлив закон Генри, $m = K_H/P$. Отношение констант фазового равновесия для двух сравниваемых газов характеризует селективность абсорбента. Зависимость y_2^* от x_2^* при расчете аппаратуры обычно наз. равновесной линией.

Кинетика абсорбции. При А. поглощаемый газ в результате молекулярной, конвективной, а также турбулентной диффузии из ядра газового потока переносится к границе раздела фаз, а затем по такому же механизму равномерно распределяется в объеме жидкости. Скорость переноса характеризуется массовым потоком j_2, т.е. числом молей в-ва, переносимых за 1 с через 1 $м^2$ межфазной пов-сти по нормали к ней. Обычно принимают, что на границе раздела фаз устанавливается равновесие при составе фаз $x_{гр}^*$ и $y_{гр}^*$. Тогда стационарный массовый поток при А. (десорбции) поглощаемого газа можно выразить через коэф. массоотдачи для жидкой $\beta_ж$ (м/с) или газовой $\beta_г$ [кмоль/($м^2 \cdot$МПа)] фазы и движущие силы:

$$j_2 = \beta_ж \bar{\rho}_ж (x_{2,гр}^* - x_2) = \beta_г P (y_2 - y_{2,гр}^*), \qquad (2)$$

где $\bar{\rho}_ж$ – средняя мольная плотность жидкости (кмоль/$м^3$), P – общее давление (МПа), а локальные движущие силы равны разности молярных долей компонента 2 в ядре жидкости x_2 или газа y_2 и на межфазной пов-сти $x_{2,гр}^*$, $y_{2,гр}^*$.

Фазовые коэф. массоотдачи зависят от гидродинамич. условий и физ.-хим. св-в системы. Конкретный вид зависимости этих коэф. от рабочих параметров процесса устанавливают, как правило, опытным путем для каждого типа аппаратов.

При значит. изменении концентрации растворяемого компонента, происходящем в направлении по нормали к межфазной пов-сти при однонаправленном движении молекул этого компонента через слой инертного компонента 1, не поглощаемого жидкостью, принимают во внимание также влияние концентрации компонента 1, равной для бинарных систем $(1 - y_2)$, на скорость массообмена. Так, $\beta_г = \beta_г^0/(1 - y_2)_{ln}$, где $\beta_г^0$ – коэф. массоотдачи при $y_2 \ll 1$, а $(1 - y_2)_{ln}$ – среднелогарифмич. концентрация компонента 1, рассчитанная по значениям y_2 на межфазной границе и в объеме газового потока. Аналогичные выражения м.б. записаны и для $\beta_ж$.

В случае хим. А. массоотдача в жидкой фазе осложняется р-цией, причем скорость каждого процесса сказывается на концентрации продукта р-ции. Чтобы попасть в зону р-ции, газ должен преодолеть диффузионное сопротивление слоя жидкости от межфазной пов-сти до этой зоны; для продолжения взаимод. продукты р-ции должны диффундировать в окружающую среду. Чем быстрее осуществляется диффузия, тем глубже располагается реакц. слой от пов-сти раздела фаз; чем быстрее р-ция, тем тоньше зона диффузионного переноса. Чтобы р-ция оказывала влияние на скорость А., эффекты этих двух явлений должны быть соизмеримы. При хим. А. скорость растворения газа в жидкости, как правило, выше, чем при физ. А. Этот эффект м.б. выражен через увеличение движущей силы А. или коэф. массоотдачи. Последний подход более распространен.

Для описания скорости растворения газа используют т. наз. коэф. ускорения $\varkappa = \beta'_ж/\beta_ж$, где $\beta'_ж$ и $\beta_ж$ – коэф. массоотдачи в жидкой фазе соотв. при хим. и физ. А. Величина $\varkappa$ зависит от мн. факторов, прежде всего от константы скорости прямой $r_п$ и обратной r_0 р-ций, порядка, стехиометрии и степени обратимости хим. взаимод., концентрации хемосорбента x_1, коэф. диффузии газа D_2 и хемосорбеита D_1 в р-ре, концентрации газа на границе раздела фаз $x_{2,гр}$, значения $\beta_ж$. Коэф. $\varkappa$ удобен тем, что он слабо зависит от гидродинамич. условий и м.б. рассчитан на основе теоретич. представлений. В случае необратимой р-ции произвольного порядка α по абсорбируемому компоненту 2 и порядка β (0, 1, 2) по хемосорбенту 1 влияние упомянутых факторов определяется тремя характерными параметрами: кинетическим – $R = \sqrt{[2/(\alpha + 1)]\, r_п x_1^\beta D_2 x_{2,гр}^{\alpha - 1}/\beta_ж}$; стехиометрическим – $M = x_1/n x_{2,гр}$, где n – стехиометрич. коэф., и диффузионным – $\theta = D_1/D_2$.

Коэф. $\varkappa$ возрастает с увеличением R, M и θ, причем при больших R (высокая скорость р-ции) и относительно невысоких x_1 скорость А. перестает зависеть от R и определяется гл. обр. гидродинамич. условиями процесса. Поток в-ва в этом случае м.б. найден по ур-нию: $j_2 = \beta_ж (1 + M\sqrt{\theta}) x_{2,гр}$. Если x_1 настолько велика, что р-ция успевает пройти на пов-сти раздела фаз, то скорость А. лимитируется скоростью переноса в газовой фазе. С ростом M увеличивается не только скорость А., но и область значений R, в к-рой M оказывает влияние на скорость переноса. При $M > 5R$ коэф. $\varkappa \approx R$ и $\beta'_ж$ перестает зависеть от гидродинамич. условий. Такой случай соответствует умеренно быстрым и средним скоростям необратимой р-ции при условии, что вторая (последовательная) р-ция, где расходуется абсорбент, если она происходит, протекает мгновенно. Это наблюдается, напр., при взаимод. CO_2 с моноэтаноламином. Если же промежут. в-во существует относительно долго, зависимость $\varkappa$ от R проходит через максимум. Достаточно полные данные для расчета мн. пром. процессов отсутствуют, однако теория позволяет во мн. случаях установить качественное и полуколичественное влияние того или иного фактора на скорость поглощения газа.

Коэф. ускорения А. могут быть достаточно велики. Так, в случае поглощения CO_2 в насадочной колонне при одинаковых нагрузках по фазам, т-ре и давлении, используя 2 н. водный р-р КОН (15% К содержится в р-ре в виде карбоната), можно получить $\varkappa \approx 76$ по сравнению с физ. А. CO_2 водой. Гипотетич. идеальный р-ритель, не обладающий сопротивлением переносу в жидкой фазе и имеющий бесконечно большую реакц. способность, обеспечил бы $\varkappa \approx 480$.

Увеличение $\beta_ж$ и $\beta_ж'$ (иногда в неск. раз) может происходить под влиянием поверхностной конвекции, вызываемой локальными градиентами поверхностного натяжения, к-рые возникают в ряде случаев в результате массоотдачи, особенно при одноврем. протекании р-ций (напр., при А. CO_2 водными р-рами моноэтаноламина). Это необходимо учитывать при подборе новых хемосорбентов. Значение $\varkappa$, если р-ция приводит к возникновению поверхностной конвекции, следует определять на основе коэф. массоотдачи при физ. А., найденного в условиях воздействия на процесс конвективных микропотоков вблизи границы раздела фаз.

При расчете скорости А. часто используют коэф. массопередачи, определяемые по гипотетич. поверхностным составам и, следовательно, по гипотетич. движущим силам. Обычно принимают, что коэф. массопередачи, отнесенный к концентрации в газе, $K_г$ [кмоль/(м^2·МПа·с)] обусловлен движущей силой $(y_2 - y_2^*)$, где y_2^* – молярная доля поглощаемого компонента в газе, к-рая отвечает равновесию с жидкостью, имеющей средний объемный состав x_2; y_2 – средний объемный состав газа в данном сечении аппарата. Тогда получим:

$$j_2 = K_г P(y_2 - y_2^*). \qquad (3)$$

Аналогично можно найти движущую силу $(x_2^* - x_2)$ и коэф. массопередачи $K_ж$. Из выражений (2) и (3) следует:

$$\frac{1}{K_г} = \frac{1}{\beta_г} + \frac{mP}{\bar{\rho}_ж} \cdot \frac{1}{\beta_ж}, \qquad (4)$$

где $m = (y_{2,гр} - y_2^*)/(x_{2,гр} - x_2)$ – наклон равновесной линии в интервале концентраций от x_2, y_2 до $x_{2,гр}$, $y_{2,гр}$. Выражение (4) записано для локального коэф. массопередачи и показывает, что этот коэффициент зависит от наклона линии равновесия. Наиб. удобно рассчитывать коэф. массопередачи по ур-нию (4) в случаях, когда наклон равновесной линии остается почти постоянным в рабочем интервале концентраций. При искривленной линии равновесия необходимо учитывать зависимость m от концентрации.

А. осуществляют в массообменных аппаратах, наз. абсорберами, – тарельчатых, насадочных (устаревшее название – скрубберы), пленочных, роторно-пленочных и распылительных. Схема материальных потоков в абсорбере представлена на рис. 3. Связь между концентрациями поглощаемого компонента в газе y_2 и в жидкости в любом горизонтальном сечении аппарата находят из ур-ния материального баланса (т. наз. ур-ние рабочей линии). В общем случае это ур-ние имеет вид:

$$L dx_2 + x_2 dL = G dy_2 + y_2 dG,$$

где L и G – расходы жидкости и газа. Когда объемы фаз в ходе А. изменяются незначительно, рабочая линия – прямая:

$$y_2 = y_{2,н} - (L/G)(x_{2,н} - x_2).$$

Здесь индексом «н» обозначается ниж. сечение противоточного абсорбера или десорбера.

Существенное влияние на ход рабочей и равновесной $[y_2^* = f(x_2^*)]$ линий могут оказать тепловые эффекты А. Ход рабочей линии может сильно зависеть от интенсивности испарения р-рителя (особенно при десорбции). Если А. сопровождается значит. выделением теплоты, а кол-во абсорбированного в-ва достаточно велико, р-ритель может сильно нагреваться при прохождении через колонну. Примеры – осушка воздуха с помощью конц. H_2SO_4, растворение HCl в воде при получении конц. соляной к-ты. Температурный

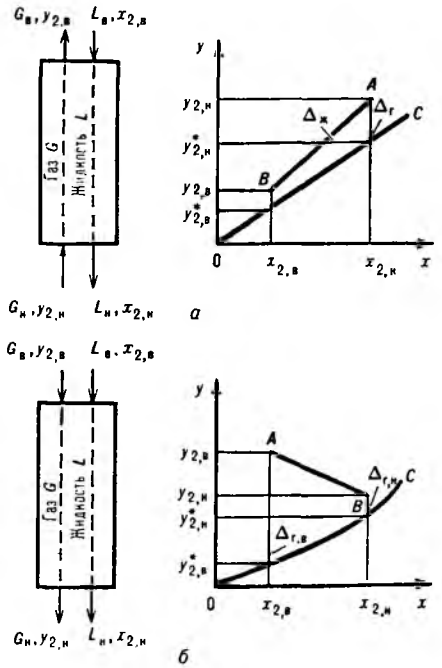


Рис. 3. Схема материальных потоков в абсорбере и ход рабочей и равновесной линий (*а* – при противотоке, *б* – при прямотоке): *AB* – рабочая линия; *OC* – равновесная линия; $\Delta_{г,в}$, $\Delta_{г,н}$, $\Delta_г$ и $\Delta_ж$ – движущая сила соотв. в газовой фазе в верх. и ниж. сечениях абсорбера и в газовой и жидкой фазах на ступени.

режим абсорбера, от к-рого зависят равновесное давление поглощаемого компонента, т. е. движущая сила процесса, физ.-хим. св-ва системы и ход рабочей линии рассчитывают по ур-нию теплового баланса абсорбера.

При отсутствии внеш. подвода или отвода теплоты, при одинаковых т-рах газа и жидкости и без учета испарения и конденсации абсорбента и теплот растворения др. газов изменение т-ры абсорбента в любом сечении абсорбера составляет: $\Delta T = -\Delta H_2 \Delta x_2 / C_p$, где C_p – теплоемкость р-ра, Δx_2 – изменение концентрации газа в рассматриваемом сечении. Обычно принимают, что т-ра жидкости на межфазной границе и в объеме одинаковая. Поскольку наиб. концентрация растворенного газа и соотв. наиб. тепловыделение наблюдаются вблизи пов-сти контакта фаз, т-ра межфазной пов-сти, определяющая истинное равновесие, часто существенно отличается от т-ры объема жидкости. Методы учета этого явления разрабатываются.

Чтобы вычислить пов-сть массообмена F, необходимую для обеспечения желаемого изменения состава газа в абсорбере, можно использовать локальные значения скорости массопередачи [см. ур-ние (3)] совместно с ур-нием материального баланса по абсорбируемому компоненту. При постоянстве коэф. массопередачи по высоте аппарата:

$$F = \frac{G}{K_г P y_{BM}^*} N_{о,г},$$

где G – мольная массовая скорость газа, кмоль/(м^2·с);

$$y_{BM}^* = [(1 - y_2) - (1 - y_2^*)] / \ln [(1 - y_2)/(1 - y_2^*)];$$

$N_{о,г}$ – общее число единиц переноса в газовой фазе:

$$N_{о,г} = \int_{y_{2,в}}^{y_{2,н}} \frac{y_{BM}^* dy}{(1 - y)(y - y^*)}.$$

Этот важный параметр зависит только от технол. режима процесса, определяется положением рабочей и равновесной линий и показывает, как влияет движущая сила абсорбции на высоту аппарата. Число единиц переноса, а следовательно, и высота абсорбера бесконечно велики, если абсорбер работает при миним. кол-ве циркулирующего абсорбента,

когда $\Delta y_2 \to 0$. При увеличении Δy_2 габариты аппарата уменьшаются, но возрастают расход энергии и степень растворения плохо растворимых компонентов газовой смеси, что приводит либо к их потере и загрязнению извлекаемого газа, либо к дополнит. затратам на разделение растворенных газов.

При расчете абсорберов, особенно тарельчатых, часто используют понятие эффективности ступени, или степени приближения к равновесию η. Эту величину можно определить как отношение фактически реализованного изменения состава к изменению, к-рое произошло бы при достижении равновесия:

$$\eta = (y_{2,н} - y_{2,в})/[y_{2,н} - y^*_{2,в}(x_{2,в})],$$

где индексом «в» обозначается верх. сечение противоточного аппарата.

Во мн. типах ступенчатых контактных устройств достигнута $\eta \approx 1$. Это означает, что при мат. анализе таких устройств правомерно использовать понятие о равновесной ступени. Рассчитав число теоретич. тарелок и зная эффективность ступени η, можно определить число реальных ступеней, необходимых для обеспечения заданной степени разделения.

Основы технологии абсорбционных процессов. А. часто осуществляют в виде абсорбционно-десорбционного цикла (циклич. процесс), однако стадия десорбции может отсутствовать, если в результате А. получают готовый продукт или регенерация поглотителя невозможна (разомкнутый процесс). На рис. 4 приведена одна из простейших схем абсорбционного разделения газов. Для снижения расхода энергии иногда применяют двух- и многопоточные схемы с отводом грубо- и тонкорегенерированного р-ров в разных сечениях десорбера и подачей их в разл. точки абсорбера либо направляют насыщ. р-р абсорбента в разные точки десорбера и т. п.

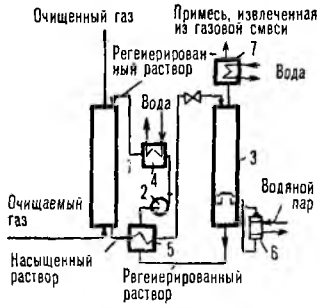


Рис. 4. Принципиальная схема абсорбционно-десорбционного цикла: 1 – абсорбер; 2 – насос; 3 – десорбер; 4 – холодильник; 5 – теплообменник; 6 – кипятильник; 7 – конденсатор.

Регенерацию абсорбентов (десорбцию газов) можно проводить снижением давления (вплоть до вакуумирования), нагреванием, отдувкой плохо р-римыми газами и парами кипящего абсорбента, а также сочетанием этих приемов.

Физ. А. осуществляют, как правило, при т-ре окружающей среды (20–40 °С) или при пониженных т-рах, т. к. р-римость хорошо р-римых газов возрастает с уменьшением т-ры. Кроме того, при снижении т-ры уменьшается р-римость плохо р-римых газов, т. е. увеличивается селективность и снижаются потери плохо р-римого компонента и загрязнение им извлекаемого газа, а также уменьшаются давление паров абсорбента и его потери. При хим. А. увеличение т-ры приводит к значит. росту коэф. массопередачи и, помимо этого, к возрастанию р-римости мн. абсорбентов в разбавителях, а следовательно, к увеличению до определенного предела общей поглотит. способности абсорбента.

При физ. А. с повышением парциального давления поглощаемого компонента поглотит. способность абсорбента почти всегда увеличивается приблизительно пропорционально парциальному давлению или концентрации газа. Поэтому кол-во циркулирующего абсорбента почти не зависит от концентрации извлекаемого газа в исходной газовой смеси. При хим. А. характер изменения р-римости газа с ростом его парциального давления сильно зависит от константы равновесия р-ции и степени превращения абсорбента. В результате при увеличении концентрации извлекаемого газа кол-во циркулирующего абсорбента возрастает.

Физ. А., как правило, наиб. эффективна при грубой очистке от больших кол-в газа под давлением. Хим. А. чаще всего применяют при извлечении малых кол-в примесей и при тонкой очистке; при этом обычно существенно выше селективность абсорбента, ниже кол-во циркулирующего р-ра вследствие большой поглотит. способности, меньше расход электроэнергии, но выше расход теплоты.

Режим абсорбции. При расчете А. обычно задают параметры очищаемого газа (давление, т-ру, состав) и предъявляют требования к очищенному газу. Необходимый для осуществления А. расход жидкости (кол-во циркулирующего абсорбента) определяется материальным балансом и кинетикой А. Концентрация $y_{2,в}$ извлекаемого компонента в очищенном газе зависит от $x_{2,в}$:

$$y_{2,в} = y^*_{2,в}(x_{2,в})/\eta_в,$$

где $\eta_в$ – степень приближения к равновесию на выходе газа из абсорбера, зависящая от скорости процесса. В общем случае:

$$L = G_2/(x^*_{2,н}\eta_н - x_{2,в}),$$

где G_2 – кол-во извлекаемого газа. При необратимой р-ции миним. кол-во циркулирующего поглотителя определяют из стехиометрич. ур-ния р-ции и находят $L = L_{min}/\eta_н$. Соотношение расходов жидкости и газа определяется ур-нием:

$$L/G = (y_{2,н} - y_{2,в})/(1 - y_{2,в})(x_{2,н} - x_{2,в}).$$

При разомкнутых процессах обычно $x_{2,в} \approx 0$, при циркуляционных – $x_{2,в} \geqslant x_{2,р}$ (концентрация газа в регенерированном р-ре). В простейшем случае (при $x_{2,в} \ll x_{2,н}$ и $y_{2,в} \ll y_{2,н}$) имеем: $L/G = m/\eta_н$. Если р-римость описывается законом Генри, то $L/G = K_H/P\eta_н$. При этом кол-во циркулирующего абсорбента не зависит от кол-ва извлекаемого газа. При достижении равновесия на выходе из абсорбера ($\eta_н = 1$) $L/G = m$.

Важный параметр процесса – т. наз. абсорбционный фактор:

$$A = L/Gm = 1/\eta_н,$$

к-рый при полном извлечении газа $\geqslant 1$. Этот фактор равен отношению тангенсов углов наклона рабочей и равновесной линий, к-рые выражают зависимость соотв. реальной и равновесной концентраций извлекаемого компонента в газовой фазе от его концентрации в жидкости. Параметр A одновременно характеризует избыток кол-ва циркулирующего абсорбента по сравнению с минимально необходимым для полного извлечения р-римого газа.

Режим десорбции газов (регенерации абсорбентов). Максимально допустимую концентрацию растворенного компонента в регенерированном р-ре $x_{2н,max}$ определяют из условия равновесия на выходе из абсорбера (при противотоке). Минимально достижимую концентрацию газа $x_{2н,min}$ в том же р-ре при десорбции в результате снижения давления, нагревания или отдувки парами абсорбента находят с помощью условия равновесия на выходе р-ра из десорбера:

$$p_{2,н}(t_н,\ x_{2,н}) = P - p_{пар}(t_н), \qquad (5)$$

где P и $p_{пар}$ – общее давление в регенераторе и давление паров абсорбента. В нек-рых случаях, особенно при регенерации хемосорбентов, предельная глубина регенерации определяется равновесием в к.-л. другом (не в нижнем) сечении десорбера. Это т. наз. критич. сечение определяют после построения равновесной и рабочей линий десорбции либо спец. расчетом.

При регенерации отдувкой плохо р-римым газом предельная глубина регенерации не ограничена давлением и т-рой в десорбере, но зависит, как и при отдувке парами абсорбента, от расхода отдувочного агента. Его миним. расход $G_{отд}^{min}$ находят из условия соблюдения ур-ния (5) не только на выходе р-ра из десорбера, но и в любом его сечении. Верх. сечение противоточного аппарата, где газ выходит из регенератора, часто является лимитирующим. Тогда $G_{отд}^{min} = G_2\Phi^*$, где $\Phi^* = p^*_{пар}/p^*_2(t, x_{2,в})$ – отношение давления паров абсорбента к давлению газа над р-ром. Если отдувка производится плохо р-римым газом, то $\Phi^* = (P - p^*_{2,в})/p_{2,в}$. При отдувке парами кипящего р-рителя, когда т-ра в критич. сечении десорбера задана, $\Phi = p_{пар}/(P - p_{пар})$. Окончат. расход отдувочного агента можно определить только после построения рабочей и равновесной линий, нахождения местоположения в аппарате критич. сечения и оптимизации абсорбционно-десорбционного цикла.

При десорбции парами кипящего абсорбента давление, т-ра и концентрация газа в р-ре связаны изобарной равновесной зависимостью $T_{кип}$ от x_2, где $T_{кип}$ – т-ра кипения р-ра при давлении P в регенераторе. Расчет десорбции смеси газов проводят на основе ур-ния, аналогичного (5):

$$\Sigma p_i^* = P - p_{пар}(t_н), \qquad (6)$$

где Σp_i^* – сумма давлений растворенных газов. Режим десорбции находят совместным решением ур-ния (6) с ур-ниями материального баланса по каждому компоненту методом последоват. приближений.

Равновесную линию десорбции строят по ур-нию:

$$y_2^* = p_2^*(t,\ x_2)/P = 1/(\Phi^* + 1).$$

Построение рабочей линии при десорбции парами кипящего абсорбента значительно отличается от построения рабочей линии абсорбера и заключается в совместном решении ур-ний материального и теплового балансов по участкам аппарата при заданном общем расходе теплоты. Рабочая и равновесная линии при десорбции (рис. 5) могут пересечься не в конечных точках $x_{2,в}$ или $x_{2,н}$, как при А., а в промежуточном (критическом) сечении десорбера. Это характерно для «сильных» хемосорбентов (напр., при десорбции CO_2 из водных р-ров моноэтаноламина) при их глубокой регенерации. Миним. расход отдувочного агента определяется равновесием в критич. сечении и зависит от глубины регенерации.

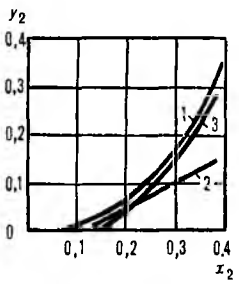


Рис. 5. Равновесная (*1*) и рабочие (*2*, *3*) линии десорбции CO_2 из водного раствора моноэтаноламина при давлении 0,18 МПа и разл. глубине регенерации: x_2, y_2 – концентрации CO_2 соотв. в газе и жидкости.

Др. параметры десорбции, в частности число единиц переноса, рассчитывают так же, как при А. Однако коэф. массопередачи могут неск. отличаться от величин, найденных при А., вследствие наличия пузырьков газа (пара), возникающих при кипении жидкости или в результате сброса давления, влияния теплоты конденсации отдувочного агента, существенного изменения расходов фаз по высоте аппарата. Скорость хим. А. зависит от скорости прямой р-ции образования соединения между поглощаемым газом и активной частью хемосорбента, а скорость десорбции – от скорости разложения этого соединения и т. п.

Расход энергии на абсорбционное разделение газовых смесей. Этот расход складывается из расхода электроэнергии на циркуляцию р-ра, подачу отдувочного и охлаждающего (воды или воздуха) агентов, рециркуляцию газовых потоков и расхода теплоты. При циклич. процессах физ. А. в основном потребляется электроэнергия на перекачивание р-ра, а при хим. А. – теплота на его регенерацию. При регенерации р-ра теплота расходуется на его нагревание ($Q_{иагр}$), покрытие теплоты десорбции $Q_{дес}$ (численно равной теплоте А.) и на создание отдувочного пара ($Q_{отд}$), если отдувка осуществляется парами кипящего абсорбента:

$$Q = Q_{дес} + Q_{иагр} + Q_{отд} = L(x_{2,в} - x_{2,н})\Delta H_2 + \\ + LC_p\Delta t_т + L(x_{2,в} - x_{2,н})(\Delta H_2 + \Delta H_1\Phi_в),$$

где ΔH_1 и ΔH_2 – тепловые эффекты соотв. испарения абсорбента и десорбции; $\Delta t_т$ – разность т-р регенерированного и насыщ. р-ров на холодном конце теплообменника. Давление десорбции может сильно сказываться на расходе энергии, особенно при регенерации под вакуумом. При десорбции парами кипящего абсорбента соответствующие изменения давления и т-ры вызывают изменение Φ^*. Если

$$\left(\frac{\partial p^*_{пар}}{\partial T}\right)_P > \left(\frac{\partial p^*_2}{\partial T}\right)_P,$$

то с увеличением т-ры $Q_{отд}$ возрастает. В противном случае $Q_{отд}$ уменьшается и при заданном расходе теплоты с увеличением давления десорбции регенерация не ухудшается, а улучшается, однако до нек-рого предела, определяемого термохим. устойчивостью абсорбента и возрастанием $Q_{иагр}$. Энергетич. затраты на десорбцию газов (регенерацию абсорбентов), как правило, значительно превышают расход энергии на А.

Лит.: Рамм В. М., Абсорбция газов, 2 изд., М., 1976; Очистка технологических газов, под ред. Т. А. Семеновой, И. Л. Лейтеса, 2 изд., М., 1977; Кафаров В. В., Основы массопередачи, 3 изд., М., 1979; Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч., Массопередача, пер. с англ., М., 1982.

Н. Н. Кулов, И. Л. Лейтес.

АБС-ПЛАСТИК (луран, люстран, силак, сиколак, терлуран), термопластичный тройной сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (назв. пластика образовано из начальных букв наименований мономеров). Представляет собой дисперсную систему: непрерывная фаза (матрица) – статистич. сополимер стирола с акрилонитрилом мол. м. 120–180 тыс., дисперсная фаза – бутадиеновый, бутадиен-стирольный или бутадиен-нитрильный каучук с размером частиц 0,5–2 мкм. Частицы каучука содержат окклюдированные микрочастицы матричного сополимера и привитые к каучуку макромолекулы этого сополимера, обеспечивающие межфазное взаимодействие. Доля дисперсной фазы – 15–30% от массы пластика.

АБС-пластик – непрозрачный, обычно темноокрашенный материал, обладающий высокими влаго-, масло-, кислото- и щелочестойкостью, устойчивостью к действию орг. р-рителей. По мех. прочности, ударной вязкости, теплостойкости и жесткости превосходит ударопрочный полистирол. Атмосферостойкость пластика относительно невысока, что обусловлено присутствием в макромолекуле каучука ненасыщ. связей. Повышение атмосферостойкости достигается заменой полибутадиена на насыщ. эластомер, напр. бутилакрилатный (ААС-пластик), бутилкаучук, двойной этилен-пропиленовый, хлориров. полиэтилен. Прозрачную модификацию пластика получают, используя 4-й мономер – метилметакрилат (при этом повышается и атмосферостойкость сополимера).

Наполнение АБС-пластика короткими стеклянными волокнами (15–30% по массе) приводит к повышению его прочности при растяжении, сжатии и изгибе, росту модуля упругости (в 1,5–2 раза), но к снижению ударной вязкости. Широко применяют вспенивание пластика (при этом плотность снижается обычно на 25–40%) или наполнение его высокодисперсными в-вами.

Нек-рые характеристики АБС-пластика приведены ниже:

Плотн., г/см³	1,05–1,08
Т. размягч., °С	90–105
Прочность при растяжении, МПа	35–50
Относит. удлинение, %	10–25
Модуль при деформации изгибa, ГПа	1,5–2,4
Ударная вязкость по Шарпи (с надрезом), кДж/м²	10–30
Твердость по Бринеллю, МПа	90–150
Т. самовоспл., °С	395
КПВ (нижний) пылевоздушной смеси, г/м³	16

Методы получения АБС-пластика основаны на радикальной сополимеризации стирола с акрилонитрилом в присут. латекса каучука. При соотношении стирол : акрилонитрил, равном 76 : 24 (по массе), получают сополимер такого же состава. При др. соотношениях мономеров требуется тщательный контроль однородности образующегося сополимера. Кроме того, с увеличением кол-ва акрилонитрила резко повышается вязкость системы. Наиб. распространение получила двухстадийная эмульсионная сополимеризация по непрерывной или периодич. схеме. На первой стадии синтезируют латекс, на второй – прививают к каучуку эмульгированные в латексе мономеры. Латекс коагулируют, отделяют от воды и сушат. Образующийся порошкообразный продукт иногда гранулируют.

Пластики с повыш. ударной вязкостью получают обычно в комбиниров. процессе, к-рый сначала ведут в эмульсии или р-ре, а затем – в водной суспензии, что позволяет вводить дополнит. кол-ва каучука. Реализован также трехстадийный синтез пластика в массе; процесс обрывают при содержании в системе 70–80% целевого продукта.

Перерабатывают АБС-пластик литьем под давлением, экструзией. Хладотекучесть пластика позволяет также формовать его при высоких давлениях ниже т-ры стеклования. В произ-ве изделий широко применяют тисиение, печатание и гальванизацию пов-сти.

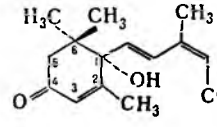
АБС-пластик – материал для изготовления крупных деталей автомобилей (напр., приборных щитков, элемеитов ручиого управления), корпусов теле- и радиоаппаратуры, телефонов, деталей электроосветит. и электронных приборов, спортинвентаря, мебели, изделий сантехники. Его используют также как наполнитель, повышающий ударопрочность или (и) улучшающий перерабатываемость композиций на основе ПВХ, поликарбонатов, полистирола.

Мировое произ-во АБС-пластика – ок. 2 млн. т/год (1980).

Лит.: Бакнелл К. Б., Ударопрочные пластики, пер. с англ., Л., 1981.

С. А. Вольфсон.

(+)-АБСЦИ́ЗОВАЯ КИСЛОТА́ [АБК; абсцизин II; дормин; (*S*)-(*Z*, *E*)-3-метил-5-(1-гидрокси-4-оксо-2,6,6-триметил-2-циклогексенил)-2,4-пентадиеновая к-та], бесцв. кристаллы; т. пл. 160–162 °С, $[\alpha]_D^{20}$ + 430° (метанол); раств. в ацетоне, эфире, хлороформе, этилацетате, в воде малорастворима. В УФ-спектре $\lambda_{макс}$ 260 нм, ε_λ 21 500. АБК выделяют обычно из плодов и листьев растений, где она содержится в кол-вах 10^{-9}–10^{-6} мг/г сырой массы. Фотохим. окислением 3-метил-5-(2,6,6-триметил-1,3-циклогексадиенил)-*цис*, *транс*-2,4-пентадиеновой к-ты получают рацемат с т. пл. 191 °С.



АБК – наиб. распространеиный и важный прир. ингибитор роста растений (антагонист ауксинов, гиббереллинов и цитокининов), ускоряет созревание и старение растений, опадение листьев и плодов, обеспечивает переход растений в состояние покоя. Биосинтез АБК происходит путем конденсации трех молекул (+)-мевалоновой (3-метил-3,5-дигидроксивалериановой) к-ты с отщеплением CO_2 и H_2O под действием АТФ и ряда ферментов. АБК, вероятно, образуется также окислит. расщеплением каротиноидов. Она находится в растениях как в своб. виде, так и в форме малоактивного конъюгата с β-D-глюкозой-(+)-абсцизил-β-D-глюкопиранозида, из к-рого может высвобождаться при гидролизе. Дезактивация АБК происходит в осн. в результате окисления одной из метильных групп в положении 6 до CH_2OH с послед. замыканием CH_2O-мостика в положениях 6 и 2 кольца, что приводит к образованию фазеевой к-ты.

Лит.: Регуляторы роста растений, под ред. Г.С. Муромцева, М., 1979, с. 118–39; *Лихолат Т. В.*, Регуляторы роста древесных растений, М., 1983, с. 62–76; Milborrow B. V., «Annual Review of Plant Physiology», 1974, v. 25, p. 259–307; его же, в кн.: Phytohormones and related compounds. A comprehensive treatise, ed. by D.S. Letham [a. o.], v. 1, Amst., 1978, p. 295–347.

Г. С. Швиндлерман.

АВИАКЕРОСИ́Н, смеси парафиновых (20–60%), нафтеновых (20–60%), ароматич. (18,5–22,0%) и непредельных (0,3–1,0%) углеводородов, используемые как топливо для самолетов и вертолетов с газотурбинными двигателями. А. получают в осн. при прямой перегонке нефти (часто с послед. гидроочисткой или гидрированием). В кач-ве А. обычно применяют дистилляты, содержащие лигроиновые, керосиновые или газойлевые фракции, ограничению – смеси широкого фракционного состава (пределы выкипания 60–230 °С), включающие бензиновые дистилляты.

ХАРАКТЕРИСТИКИ АВИАКЕРОСИНОВ, ВЫПУСКАЕМЫХ В СССР

Показатель	Авиакеросин для дозвуковой авиации			Авиакеросин для сверхзвуковой авиации	
	прямогонный из несернистых нефтей	прямогонный из сернистых нефтей	гидроочищенный	гидрированный	гидроочищенный
Плотн. (20 °С), г/см³, не менее	0,800	0,775	0,775	0,840	0,785
Вязкость, мм²/с, 20 °С	⩾1,5	⩾1,25	⩾1,25	⩽4,5	⩾1,45
– 40 °С, не более	16	8	16	60	16
Т-ра начала кипения, °С	⩽150	⩽150	⩾135	⩾195	⩾165
Т-ра выкипания 98%-ного объема топлива, °С, не выше	280	250	280	315	280
Т. заст., °С, не выше	–60	–60	–55	–60	–55
Т. всп. (в закрытом тигле), °С, не ниже	30	28	28	—	40
Теплота сгорания (низшая), МДж/кг, не менее	42,9	42,9	43,1	43,1	43,1
Содержание S, %, не более	0,1	0,25	0,1	0,05	0,1
Высота некоптящего пламени, мм, не менее	16	25	25	20	24
Кислотное число, не более	0,7	0,7	0,4–0,7	0,5	0,5
Иодное число, не более	2	3,5	0,5	1,0	0,5
Термоокислит. стабильность (масса осадка на 100 см³ топлива при 150 °С), мг, не более	18	10	6	6	6
Зольность, %, не более	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003

Осн. характеристики А. приведены в таблице. А. должны вызывать миним. коррозию деталей и узлов двигателей из стали, броизы и меди. Их коррозиоиная активность при сгорании обусловлена иаличием примесей V, Co, Mo, содержание к-рых не должно превышать 10^{-5}% по массе. А. не должны также содержать мех. примеси и воду. Уд. электрич. проводимость А. должна составлять не менее 0,6 кСм/м с целью предотвращения накапливания статич. электричества, а КПВ – 1,1–7,5%. Для улучшения эксплуатац. свойств нек-рых А. в них добавляют антиоксидаиты, антистатики, аитиобледенительные, аитикоррозиоиные, противоизносные, биоцидные и др. присадки.

Лит.: Чертков Я. Б., Спиркин В. Г., Применение реактивных топлив в авиации, М., 1974; Технология переработки нефти и газа, ч. 3. Черножуков Н. И., Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов, 6 изд., М., 1978; Химмотология в гражданской авиации. Справочник, М., 1983, с. 56–64.

В. Г. Спиркин.

АВИВА́ЖНЫЕ СРЕ́ДСТВА, см. *Текстильно-вспомогательные вещества.*

АВИРО́ЛЬ, техн. продукт, содержащий не менее 60% по массе бутилоктадекаиоато-9-сульфата аммония $CH_3(CH_2)_8CH(OSO_3NH_4)(CH_2)_7COOC_4H_9$ и не более 25% воды. Маслянистая прозрачная коричневая жидкость; плотн. ок. 1 г/см³ (20 °С); легко разбавляется водой, давая устойчивые эмульсии; хорошо раств. в эфире, этаноле, бен-

золе; CCl_4, дихлорэтане, метиленхлориде. Анионное ПАВ; критич. концентрация мицеллообразования (ККМ) 0,9% по массе, поверхностное натяжение при ККМ 32 мН/м, pH 7,2–7,5 (1%-ная водная эмульсия). Получают этерификацией олеиновой к-ты бутанолом с послед. сульфатированием бутилолеата серной к-той и нейтрализацией сульфоэфира аммиачной водой. Применяют в произ-ве хим. волокон как эмульгатор минер. масел в составе авиважных и замасливающих препаратов (придает волокну мягкий гриф и блеск).

За рубежом под названием «авироль» известна группа анионных ПАВ – гл. обр. Na- и NH_4-соли алкилсульфатов, алкилэфиросульфатов и сульфированных растит. масел.

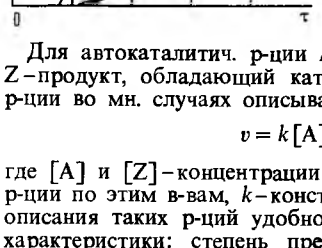
Л. А. Шиц.

АВОГА́ДРО ЗАКО́Н: в равных объемах идеальных газов при одинаковых давлении и т-ре содержится одинаковое число молекул. Согласно А. з., 1 моль любого идеального газа при нормальных условиях ($1{,}01 \cdot 10^5$ Па, 0 °С) занимает одинаковый объем $(22{,}41383 \pm 0{,}00070) \cdot 10^{-3}$ м^3. Число молекул в 1 моле наз. *Авогадро постоянной*. Закон открыт в 1811 А. Авогадро.

АВОГА́ДРО ПОСТОЯ́ННАЯ (число Авогадро), число частиц (атомов, молекул, ионов) в 1 моле в-ва. Обозначается N_A и равна $(6{,}022045 \pm 0{,}000031) \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$. Одна из важнейших фундам. физ. постоянных. Известно более 20 независимых методов определения А. п., напр. на основе измерения заряда электрона или кол-ва электричества, необходимого для электролитич. разложения известного числа молей сложного в-ва, на основе изучения броуновского движения, рассеяния света в воздухе, радиоактивного распада и др. Названа по имени А. Авогадро.

АВТОКАТАЛИЗ, ускорение р-ции, обусловленное накоплением конечного или промежут. продукта, обладающего каталитич. действием в данной р-ции. В более широком смысле А. – самоускорение р-ции, вызванное к.-л. изменением в системе из-за протекания хим. р-ции. А. наблюдается, напр., при гидролизе сложных эфиров из-за накопления к-ты.

Для кинетич. кривой автокаталитич. р-ции характерны (см. рис.): период индукции *a*, когда р-ция протекает очень медленно; восходящая ветвь *b*, соответствующая увеличению скорости р-ции v ($dv/dt > 0$, где t – время); точка перегиба *c* в момент времени, когда скорость р-ции достигает макс. значения $v_{макс}$ ($dv/dt = 0$); ветвь *d*, соответствующая уменьшению скорости р-ции ($dv/dt < 0$).



Кинетич. кривая накопления продукта в автокаталитич. р-ции.

Для автокаталитич. р-ции A → Z, где A – исходное в-во, Z – продукт, обладающий каталитич. действием, скорость р-ции во мн. случаях описывается ур-нием:

$$v = k[A]^n[Z]^m,$$

где [A] и [Z] – концентрации в-в A и Z, n и m – порядки р-ции по этим в-вам, k – константа скорости. Для кинетич. описания таких р-ций удобно использовать безразмерные характеристики: степень превращения $x = [Z]/[A]_0$, где $[A]_0$ – концентрация в-ва A в момент времени $t = 0$, и величину $\tau = k[A]_0^{n+m-1}t$. Точке перегиба на кинетич. кривой и значению $v_{макс}$ соответствует степень превращения $x_\sim = m/(n+m)$. Параметры k, m и n определяют из экспериментальных данных. При $x \ll 1$ можно считать $v = k[A]_0^n[Z]^m$, тогда $\ln v = \ln(k[A]_0^n) + m\ln[Z]$. Отсюда $m = \Delta\ln v/\Delta\ln[Z]$. Определив $x_\sim$ и зная m, находят $n = m(1 - x_\sim)/x_\sim$ и $k = v_{макс}/[A]^n_{макс}[Z]^m_{макс}$. В таблице приведены значения $x_\sim$ и $v_{макс}$ для разных n, m и τ. Если р-ция катализируется не конечным продуктом, а промежут. в-вом, $v = v_{макс}$ в момент времени, когда становится максимальной концентрация промежут. в-ва (при малой степени превращения).

СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВА x И МАКСИМАЛЬНАЯ СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ $v_{макс}$ ДЛЯ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ A → Z
(параметры n, m и τ пояснены в тексте)

n	m	τ	$x_\sim$	$v_{макс}$
0	1	$\ln x - \ln x_0$	1	$k[A]_0$
1	1	$\ln\frac{x + x_0}{x_0(1 - x)}$	1/2	$1/4\,k[A]_0^2$
2	1	$\ln\frac{x}{x_0(1 - x)} + \frac{x - x_0}{1 - x}$	1/3	$4/27\,k[A]_0^3$
1	2	$\ln\frac{x}{x_0(1 - x)} + \frac{1}{x_0} - \frac{1}{x}$	2/3	$4/27\,k[A]_0^3$
n	m	$(x_0^{1-m} - x^{1-m})(m-1)^{-1}$ при $x \ll 1$	$\frac{m}{n+m}$	$\frac{k[A]_0^{n+m}n^n m^m}{(n+m)^{n+m}}$

Помимо автокаталитич. р-ций, с самоускорением протекают:

1. Самосопряженные р-ции, в к-рых индуктор – конечный продукт.

2. Цепные р-ции, если в исходной смеси присутствует ингибитор. По мере его расходования скорость обрыва цепей уменьшается, соотв. возрастает концентрация активных центров, и р-ция ускоряется.

3. Цепные разветвленные р-ции в условиях нестационарного режима. Самоускорение вызывается увеличением концентрации активных центров в ходе р-ции из-за преобладания разветвления цепей над их обрывом. Так, скорость горения H_2 описывается с достаточной точностью ур-нием А.: $v = kx(1 - x)$, где $x = [O_2]/[O_2]_0$.

4. Окисление орг. соед. вследствие образования промежут. в-в (пероксидов, альдегидов), вызывающих вырожденное разветвление цепей.

5. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, когда резко возрастает вязкость среды, замедляется рекомбинация макрорадикалов и вследствие этого увеличивается длина кинетич. цепи.

6. Р-ции с участием твердых тел, к-рые локализуются на пов-сти раздела твердых фаз реагента и продукта.

7. Сильно экзотермич. р-ции, когда в условиях нескомпенсированного теплоотвода начинается саморазогрев системы или пов-сти катализатора (для каталитич. процессов). Саморазогрев может привести к взрывной р-ции или «воспламенению» пов-сти катализатора.

Во мн. случаях скорость самоускоряющихся р-ций формально описывается ур-ниями, сходными с теми, к-рые приведены в таблице для А.

Лит.: Денисов Е. Т., Кинетика гомогенных химических реакций, М., 1978; Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е., Химические процессы в газах, М., 1981. с. 18–19.

Е. Т. Денисов.

АВТОКОЛЕБА́ТЕЛЬНЫЕ РЕА́КЦИИ, см. *Колебательные реакции.*

АВТОКОСМЕ́ТИКА (автопрепараты), хим. препараты, предназначенные для продления срока службы, улучшения условий эксплуатации и поддержания красивого внеш. вида автомобилей, мотоциклов, мотороллеров, мопедов, велосипедов, катеров. Ср-ва А. подразделяют на моющие, чистящие, полирующие, защитные, герметизирующие, вспомогательные, а также эксплуатационные (см. *Технические жидкости*).

Моющие ср-ва (автошампуни) содержат ПАВ, напр. алкилтриметиламмонийхлорид (5–9%), и ингибиторы коррозии, напр. алкилдиметиламиноксид (до 10%), не оказывающие разрушающего действия на лакокрасочные покрытия, металлич. и резиновые детали, а также р-рители, напр. изопропиловый спирт (10–20%), отдушки (0,5–0,6%) и воду (до 70%).

Чистящие ср-ва (автоочистители) применяют для очистки деталей автомобиля от не удаляемых с помощью моющих ср-в загрязнений – продуктов, образующихся при сгорании бензина, эксплуатации аккумуляторных батарей, окислении металлов и т. д. В состав, напр., автоочистителя ржавчины входят: H_3PO_4 (18,5%), SiO_2 (5%), ингибитор коррозии (2,5%), метилцеллюлоза (2%), вода (70%).

Полирующие ср-ва (автополироли) предназначены для полировки и устранения мелких дефектов покраски кузова автомобиля. В зависимости от состояния покрытия различают полирующие составы для новых, обветренных (2–3 года эксплуатации автомобиля) и старых (более 3 лет) покрытий. Автополироли для новых покрытий содержат, напр., олеиновую или стеариновую к-ту (3,5%), ингибиторы коррозии (триэтаноламин, 4,7%), р-рители (уайт-спирит, 24%), спец. добавки – диатомит (6,5%), красители (0,0005%) и т. п. Такими препаратами можно удалять стойкие загрязнения. Кроме того, заполняя микропоры и микротрещины покрытия, А. образуют сплошную пленку, к-рая защищает покрытие от воздействий окружающей среды и восстанавливает его блеск. Для обработки обветренных и старых покрытий служат автополироли на основе абразивных материалов (напр., электрокорунда).

Защитные ср-ва применяют для предохранения от коррозии днища, шасси и т. д., а также для защиты лакокрасочных покрытий, резины, стекол и др. деталей. К этим ср-вам относятся мастики, эмали, смазки, грунтовки. Пример – защитная автосмазка-консервант в аэрозольной упаковке, в состав к-рой входят техн. вазелин (20%), хладон (35%), уайт-спирит (45%).

Герметизирующие ср-ва (автогерметики) применяют при эксплуатации или ремонте автомобилей для быстрого устранения неплотностей и повреждений (течь в радиаторе, трещины, раковины, нарушение уплотнений стекол салона и фар и др.). В кач-ве автогерметиков служат: препараты на основе эпоксидных смол; ср-ва, содержащие, напр., силиконовую замазку (98,4%), SiO_2 (1%) и сажу (0,6%); пасты-прокладки, в состав к-рых входят, напр., асбест хризотиловый (40%), жмых подсолнечника (40%), карбоксиметилцеллюлоза (10%), железный сурик (9%) и бензойная к-та (1%).

Вспомогательные ср-ва предназначены для удаления старых лакокрасочных покрытий, подготовки пов-стей для нанесения антикоррозионных покрытий и т. п. Одно из таких распространенных ср-в, позволяющих удалять старые покрытия, содержит: дихлорметан (68%), ксилол (9%), HCOOH (6%), H_3PO_4 (3%), эпоксидную смолу (12%), парафин (2%).

Ср-ва А. используют в виде жидкостей, порошков и паст. Ряд А. выпускают в аэрозольных упаковках (см. *Бытовая химия*). Мн. автопрепараты огнеопасны и токсичны, поэтому при работе с ними необходимо соблюдать правила техники безопасности.

Лит. см. при ст. *Бытовая химия.* *А. М. Юдин.*

АВТОЛЫ [от авто(мобиль) и лат. ol(eum) – масло], устаревшее название моторных масел, применявшихся в СССР в 20–40-х гг. для смазывания автомобильных и тракторных двигателей внутр. сгорания. А. – дистиллятные нефтяные масла сернокислотной или селективной очистки с кинематич. вязкостью от 25 до 120 мм²/с. Ужесточение условий работы двигателей привело к замене А. маслами, содержащими присадки, улучшающие их стабильность, предотвращающие образование осадков и нагаров и т. д.

В. В. Синицын.

АВТОМАТИЗИРОВАННОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ химических производств, осуществляется в диалоговом режиме «проектировщик – ЭВМ» с использованием мат. моделей проектируемых объектов. С помощью А. п. резко сокращаются сроки проектирования и численность проектировщиков; быстро оценивается большое число альтернативных вариантов по организации произ-ва и выбираются оптимальные; проектировщики освобождаются от трудоемкой рутинной работы по оформлению документации. А. п. реализуется в виде систем автоматизиров. проектирования (САПР), к-рые состоят из техн. ср-в, системного и прикладного мат. обеспечений и ср-в ведения диалога.

Технические средства содержат одну или неск. ЭВМ с развитой периферией, включая широкий набор устройств для ввода в ЭВМ информации (цифровой, текстовой, графич.) и ср-ва отображения (дисплеи, графопостроители, печатающие устройства).

Системное математическое обеспечение включает программы обслуживания внеш. устройств ЭВМ с целью обеспечения удобства ведения диалога и задания информации; оперативного изменения заданий на проектирование; обслуживания собственно ЭВМ.

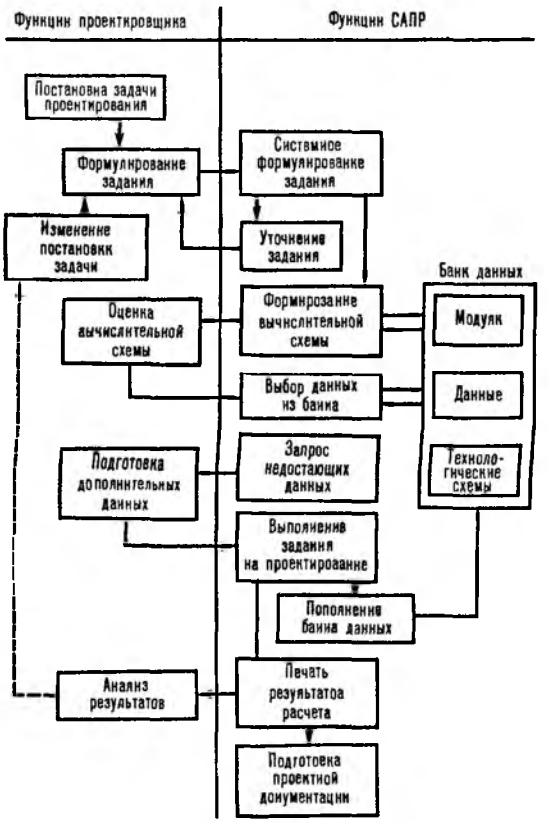
Прикладное математическое обеспечение – мат. модели объектов проектирования, к-рые составляют основу САПР и обычно представляются в виде т. наз. модулей, оформленных согласно спец. правилам организации систем (представление исходных данных, результатов расчета и т. д.).

САПР реализует все общие этапы проектирования – выбор строит. площадки, проектирование зданий, технол. аппаратуры, сантехники, электрооборудования и др. Технол. проектирование хим. произ-ва включает: 1) формирование информац. базы; 2) выбор способа реализации процесса; 3) выбор оборудования; 4) синтез химико-технол. схемы (ХТС). В соответствии с этими этапами САПР содержит подсистемы информац. обеспечения, технол. расчета установок и их комплексов, конструкц. расчета оборудования, синтеза и анализа ХТС.

Формирование информационной базы состоит в подборе исходных данных на проектирование и осуществляется подсистемой информац. обеспечения. Эта подсистема представляется в виде банка данных (комплекса программ), обеспечивающего неизбыточное хранение и оперативное введение данных, а также независимость от них прикладных программ. Банк данных содержит всю требуемую для проектирования информацию: физ.-хим. свойства в-в и материалов, перерабатываемых в данной отрасли; эксплуатац. характеристики оборудования хим. произ-в (ГОСТы, стандарты, нормали и т. п.); характеристики действующих произ-в – технико-экономич. показатели, надежность (частота отказов, время простоев и т. д.) и др. данные, необходимые для выработки эффективных решений по проектированию с учетом опыта уже действующих произ-в и конкретного места стр-ва нового объекта, а также для решения оперативных задач по реконструкции и расширению произ-в; типовые проектные решения по технол. и аппаратурному оформлению отдельных процессов и стадий произ-ва. Информац. обеспечение организуется так, чтобы при отсутствии требуемых сведений их можно было получить, используя данные прогнозов.

Выбор способа реализации процесса производится на основе подсистемы технол. расчета установок с целью подбора среди альтернативных способов (напр., экстракция, ректификация, кристаллизация) наилучшего с точки зрения заданного критерия. В зависимости от постановки задачи и исходных данных эта подсистема содержит наборы модулей расчета разных способов реализации отдельных процессов (выпаривание, абсорбция, сушка и т. д.), скоростей хим. р-ций, тепло- и массообмена, фазовых равновесий, гидродинамики, потоков и т. п. Проектировщик в режиме диалога с ЭВМ имеет возможность формировать разл. варианты вычислит. схем исходя из точности расчетов и постановки задачи.

Конструкционный расчет оборудования осуществляется на основе модулей расчета типовых аппаратов с учетом их технол. и технико-экономич. характеристик и физ.-хим. св-в продуктов с использованием информации, хранящейся в банке данных. После получения осн. показателей соответствующее стандартное оборудование выбирается автоматически. При его отсутствии предусматривается определение характеристик нестандартного оборудования. Варианты аппаратурного оформления процесса оцениваются разными критериями (экономич., термодина-



Блок-схема режима диалогового проектирования.

мич. и др.), для к-рых в банке данных имеются необходимая информация и соответствующие модули расчета составляющих их характеристик.

Синтез и анализ химико-технологической схемы проводятся с учетом ограничений по расходу энергии, непроизводительным затратам сырья и побочных продуктов, требований к охране окружающей среды и т. д. На этом этапе применяются модули выбора оптимального распределения материальных и тепловых потоков в пределах хим. произ-ва с целью их вторичного использования, модули оптим. компоновки оборудования и т. д. В основе функционирования данной подсистемы лежат методы оптимизации, требующие больших затрат машинного времени. Как правило, анализируют большое число вариантов аппаратурного оформления произ-ва, сравнивают их с известными и на базе заданного критерия выбирают оптимальный.

САПР работает в диалоговом режиме, к-рый позволяет использовать опыт проектировщика для исключения заведомо нереализуемых вариантов ХТС и сокращения времени поиска оптим. варианта. В качестве языка диалога применяется язык на базе профессиональной лексики, что существенно упрощает работу и освобождает проектировщика от необходимости изучения вычислит. техники и математики.

Блок-схема работы САПР показана на рисунке. Проектировщик формулирует и передает системе задание. После его анализа и уточнения проектировщику выдается информация о ресурсах для решения поставленной задачи (наличие модулей и др.). На основании этой информации м. б. установлена возможность решения задачи с использованием имеющихся ресурсов или необходимость изменения ее постановки и введения дополнит. модулей и данных. Текст задания автоматически переводится на внутр. язык ЭВМ и на его базе формируется вычислит. схема, т. е. модули расчета отдельных элементов ХТС (реактор, абсорбер, выпарной аппарат и т. д.) объединяются в вычислит. комплекс программ, выбираются необходимые сведения из банка данных (физ.-хим. константы, технол. параметры, св-ва в-в и т. п.) и выполняется задание. Итоги расчета выдаются на устройства отображения.

После анализа результатов проектировщик может изменить постановку задачи, задать новые ограничения относительно продуктов или оборудования, потребовать уточнения отдельных этапов расчета и др., т. е. рассмотреть множество вариантов проекта в режиме диалога с целью поиска оптим. решения. Использование при этом точных моделей процессов и методов оптимизации существенно повышает кач-во проекта и снижает сроки его разработки. Ср-ва машинной графики (графопостроители, множительные устройства и т. д.) позволяют механизировать и ускорить изготовление проектной документации (рабочие чертежи, спецификация оборудования, приборы для систем управления и т. п.).

Системы А. п. создаются на разных уровнях: отдельных процессов (подготовка сырья, его хим. превращение, выделение продуктов), произ-в (метанол, аммиак и др.), отраслей пром-сти (хим., нефтехим. и т. д.). Отдельные САПР (процессов, произ-в и т. п.) входят в иерархич. структуру отраслевой САПР в кач-ве подсистем. Поэтому они должны разрабатываться на единой методологич. основе и с единым банком данных.

Лит.: Кафаров В. В., Мешалкин В. П., Перов В. Л., Математические основы автоматизированного проектирования химических производств, М., 1979.

В. В. Кафаров, В. Н. Ветохин.

АВТОМАТИЗИ́РОВАННОЕ УПРАВЛЕ́НИЕ химико-технологическими процессами, целенаправленное воздействие на них для достижения заданной цели функционирования как самих процессов, так и построенных на их основе химико-технол. систем и произ-в с использованием информации об их текущем и предшествующих состояниях. А. у. формируется и осуществляется без участия человека-оператора или при его участии в кач-ве звена в общей цепи управления, оценивающего альтернативные варианты решений, вырабатываемых системой управления.

Согласно иерархии хим. произ-в, А. у. включает три уровня: 1) управление отдельными химико-технол. процессами и установками; 2) управление химико-технол. системами; 3) управление хим. произ-вом в целом. Все иерархич. уровни управления взаимосвязаны: снизу вверх, постепенно обогащаясь, поступает информация о состоянии объектов управления, сверху вниз – управляющие воздействия, приводящие всю систему в необходимое состояние. Каждому уровню отвечает решаемая по соответствующим критериям определенная задача управления: первому – стабилизация материальных и энергетич. потоков, второму – оптимизация технол. режимов группы взаимодействующих процессов и аппаратов, третьему – оптимизация технико-экономич. показателей произ-ва.

Локальные системы автоматического регулирования. А. у. химико-технол. процессами на первом уровне осуществляется с помощью локальных систем автоматич. регулирования (САР). Локальные САР – осн. звенья автоматизир. системы управления (АСУ) хим. произ-вом, т. к. они непосредственно воздействуют на физ.-хим. процессы.

Регулирование представляет собой частный случай управления, при к-ром желаемое течение процесса достигается стабилизацией одной или нескольких физ. величин относительно заданных их значений (постоянных или переменных). Критерий управления в САР – точность поддержания заданных технол. параметров, обеспечивающих макс. эффективность процессов (напр., макс. съем продукции с единицы объема аппарата).

Локальные САР можно классифицировать по принципу регулирования, а также по функциональному и энергетич. признакам. В первом случае САР подразделяют на системы регулирования по отклонению регулируемого пара-

метра (т-ра, давление, концентрация, расход, уровень и т. д.), компенсации возмущающего воздействия (изменение нагрузки, состава питания и др.) и комбинированные.

В зависимости от функционального назначения САР м. б. стабилизирующими, следящими и программными. Стабилизирующая САР служит для поддержания регулируемого параметра равным его заданному значению посредством компенсации возмущающих воздействий. Эти САР широко применяют для стабилизацин заданных технол. параметров (напр., т-ры в зоне хим. р-ции). Назначение следящей САР – изменять регулируемый параметр, произвольно изменяя его заданное значение. Подобные САР используют при необходимости корректировать заданный режим процесса в соответствии с изменившимися условиями (напр., изменять подачу пара в куб ректификац. колонны при изменении кол-ва питания). Назначение программной САР – изменять регулируемый параметр согласно заранее известному закону изменения его заданного значения. Подобные системы применяют в осн. при управлении периодич. процессами (напр., для изменения теплового режима в реакторе). Несмотря на различие функционального назначения, САР имеют одинаковую структуру и расчет их базируется на одних и тех же теоретич. принципах.

В соответствии с классификацией по энергетич. признаку, т. е. в зависимости от вида энергии, используемой для передачи воздействий, применяют электрич. (электронные), пневматич. и гидравлич. системы регулирования. Стремление объединить преимущества разл. по энергетич. признаку систем стало причиной появления комбинированных САР: электропневматических, электрогидравлических и т. д. В подобных системах для выработки регулирующего воздействия можно применять электрич. энергию, а для перемещения регулирующего органа – пневматическую. При этом гибкость электронных схем используется при построении регуляторов, располагаемых в диспетчерских, и сохраняются условия пожаро- и взрывобезопасности для регулирующих органов, к-рые размещают непосредственно в цехах.

Математическое описание САР. Конкретную задачу автоматич. регулирования можно решить лишь при условии знания параметров данного процесса. При этом объект регулирования является, как правило, неизменяемой частью системы, характеристики к-рой определяются процессом. Естественно, что св-ва объекта регулирования особенно важны при конструировании САР. Оптимальный результат дает совместное проектирование технол. процесса и системы управления им.

Св-ва пром. объектов, к-рые приходится учитывать при решении задач автоматизации, м. б. различны. Это прежде всего относится к процессам хим. технологии. Однако при всем многообразии их св-в и технол. задач все объекты автоматич. регулирования имеют ряд общих св-в (инерционность, распределенность и взаимосвязанность параметров, неустойчивость, запаздывание в каналах управления и др.).

Для описания типовых химико-технол. процессов в целях управления ими используют математические модели этих процессов (см. *Моделирование*). Такие модели можно составлять на основе рассмотрения физ.-хим. характеристик и эксплуатац. показателей процесса. При этом модели должны отражать как статич. (стационарный режим), так и динамич. (нестационарный режим) характеристики процесса. Учитывая, что в теории автоматич. регулирования наиб. развиты и внедрены в инженерную практику методы анализа и синтеза линейных САР, мат. модели объекта регулирования необходимо линеаризовывать.

Для объектов с одним регулируемым параметром полученные тем или иным способом мат. модели м. б. представлены в виде дифференц. ур-ния, передаточной ф-ции или амплитудно-фазовой (частотной) характеристики; для объектов с неск. регулируемыми величинами – в виде системы дифференц. (обыкновенных или в частных производных) ур-ний, сигнальных графов, передаточных матриц или ур-ний состояния. Мат. модель объекта используют для формирования требуемого закона управления, оптимально удовлетворяющего заданному критерию, и, в конечном счете, для синтеза САР.

В простейших, но наиб. распространенных на практике случаях применяют линейные законы регулирования: пропорциональный (П), интегральный (И), дифференциальный (Д) или их комбинации: пропорционально-интегральный (ПИ), пропорционально-дифференциальный (ПД), пропорционально-интегрально-дифференциальный (ПИД).

Самонастраивающиеся САР. Рассмотренные законы регулирования успешно используются, если св-ва объектов линейны и не изменяются во времени. Однако в пром. условиях характеристики объектов м. б. нелинейными, напр. зависящими от нагрузки на аппарат, а также изменяться во времени (напр., активность катализатора). Тогда с целью сохранения высокого кач-ва регулирования применяют адаптивные, или самонастраивающиеся, системы, к-рые при изменении характеристик объекта автоматически изменяют параметры автоматич. регуляторов или даже их структуру. При этом можно использовать разл. принципы самонастройки.

Применение адаптивных систем с эталонной моделью (мат. модель процесса при нормальном режиме) особенно эффективно для управления процессами хим. технологии с резко изменяющимися динамич. св-вами. Всякое изменение характеристик реального процесса оценивается по такой модели, в результате чего вырабатывается корректирующее воздействие для подстройки параметров автоматич. регулятора.

Другой тип самонастраивающихся САР – система экстремального регулирования, автоматически отыскивающая оптимальные значения регулирующих воздействий для управления параметрами процесса.

Повышение кач-ва регулирования приводит к усложнению закона управления. Осуществление таких более сложных законов управления (самоорганизующиеся САР, системы многосвязного регулирования и др.) возможно на базе современных мини- и микро-ЭВМ.

Автоматизированные системы управления технологическими процессами. Локальные САР не только стабилизируют технол. параметры, но и могут также вести процесс по заданной программе или изменять его режим по команде со второго уровня управления. На этом иерархич. уровне АСУ координирует работу группы взаимосвязанных материальными и энергетич. потоками аппаратов (параллельно работающих колонн, каскада реакторов, агрегатов с рециклом и более сложных комплексов), к-рые образуют химико-технол. систему (ХТС). Ее назначение заключается, как правило, в получении нек-рого целевого (или промежуточного) продукта заданного кач-ва с миним. затратами сырья и энергии. Указанная постановка задачи определяет и осн. принцип управления – оптимизацию технол. режимов отдельных процессов и системы в целом для достижения экстремального значения принятого критерия управления.

В структуре хим. предприятия ХТС представляют собой отдельные цехи или произ-ва. Характеристики эффективности их функционирования – расходные нормы по сырью, топливу, электроэнергии, греющему пару и охлаждающей воде, а также экономич. показатели (производительность труда, себестоимость продукции, приведенные затраты, прибыль и др.).

Мат. модель ХТС содержит модели составляющих ее элементов (типовых процессов хим. технологии) и более сложна, т. к. включает не только мат. описания происходящих в этих элементах физ.-хим. явлений, но и структуру технол. связей между элементами, а также экономич. оценки. Посредством такой обобщенной модели с использованием разл. методов поиска экстремума на ЭВМ отыскивается оптимальный режим функционирования ХТС. Найденные значения технол. параметров, соответствующих этому режиму, передаются на первый уровень в виде зада-

ния локальным САР и служат для АСУ второго уровня управляющими воздействиями. Поиск последних производится периодически в зависимости от частоты возмущений в системе. Мат. модель также периодически уточняется и корректируется на основе поступающей в АСУ информации о характеристиках реального технол. процесса. Эта информация м. б. собрана путем измерения при нормальных условиях текущих характеристик процессов ХТС или как результат активного (специально организованного) воздействия на систему. На этом уровне из-за сложности и громоздкости мат. моделей, полученных изучением физ.-хим. основ технол. процессов, в большей степени используются статистич. модели, к-рые построены статистич. аппроксимацией мат. моделей отдельных процессов или на базе экспериментально-статистич. данных (регрессионных или корреляционных соотношений между параметрами входных и выходных материальных и энергетич. потоков ХТС).

Сложность ХТС и иерархич. принципы управления обусловливают применение при формировании законов управления принципов оптимизации и декомпозиции (см. *Оптимизация*). Последние позволяют провести декомпозицию большой задачи оптимизации на последовательность меньших задач. В автоматизир. системе управления химико-технол. процессами (АСУТП) эти задачи решаются на двух уровнях: на первом подсистемы (элементы) ХТС оптимизируются независимо друг от друга, на втором полученные решения согласовываются для достижения общего оптимума системы. Найденные значения управляющих воздействий, к-рые отвечают оптимальному режиму работы ХТС, передаются на настройки локальных регуляторов.

Кроме решения задач оптимизации, АСУТП выполняет след. ф-ции: собирает и перерабатывает информацию о контролируемых технол. параметрах и состоянии оборудования; осуществляет защиту и блокировку ср-в автоматич. управления, входящих в состав системы, и т. д.; дистанционно управляет пуском и остановкой аппаратуры, рассчитывает технико-экономич. показатели. Функционирование АСУТП технически реализуется с помощью спец. управляющих вычислит. машин (УВМ).

Автоматизированные системы управления предприятием. Совокупность технол. процессов и систем, подлежащих управлению, и его техн. ср-в образует автоматизир. систему управления хим. предприятием (АСУП).

Эффективность работы предприятия. Хим. предприятие включает группу разных произ-в, к-рые комплексно и наиб. полно перерабатывают хим. сырье. Задача управления на третьем иерархич. уровне – обеспечить бесперебойное функционирование предприятия с целью выполнения плана по выпуску заданного ассортимента хим. продукции в соответствии с требованиями стандартов и техн. условий.

Эффективность деятельности хим. предприятия определяется экономич. показателями, поскольку варианты организации того или иного произ-ва, часто эквивалентные по технол. показателям, могут иметь неодинаковую экономич. значимость для данного предприятия и народного хозяйства в целом.

К осн. показателям эффективности работы хим. предприятия относятся: кол-во (т/год) реализованной продукции (может быть n продуктов), ее кач-во (оценивается по совокупности физ.-хим. параметров), эксплуатац. и капитальные затраты, включая расходы на создание необходимых для функционирования произ-ва оборотных фондов. В кач-ве обобщенного показателя экономич. эффективности произ-ва можно использовать т. наз. приведенный доход (руб./год):

$$Д_{пр} = \sum_{j=1}^{n} Ц_j B_j - З_э - ЕК_t,$$

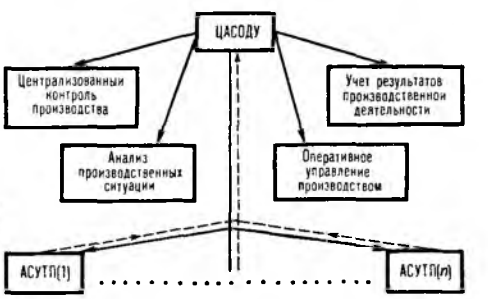
где $Ц_j$ – отпускная цена на продукт j-того вида (или утилизируемую энергию); B_j – годовой объем выпуска и реализации j-того конечного продукта (утилизируемой энергии); $З_э$ – суммарные эксплуатац. затраты; E – нормативный коэф. экономич. эффективности капиталовложений (величина, обратная нормативному сроку окупаемости); K_t – производств. фонды, т. е. единовременные затраты с учетом фактора времени.

Возмущающими воздействиями, к-рые нарушают функционирование хим. предприятия, являются возможные аварии, неравномерность поступления сырья и отгрузки готовой продукции, остановки оборудования на ремонт и т. п. Условно к возмущениям можно отнести также и изменения плановых заданий предприятию вышестоящими организациями.

Функции АСУП и создание АСУОТ. Система управления хим. предприятием в целом выполняет ф-ции перспективного и текущего планирования, а также оперативного управления совокупностью произ-в, но в большей степени на организационном, чем на технол. уровне. АСУП – интегрированная автоматизир. информационно-вычислит. система, объединяющая и координирующая работу систем управления всех предыдущих ступеней иерархии хим. предприятия.

Практически объединение второго и третьего уровней приводит к созданию организационно-технол. АСУ (АСУОТ). Последние обеспечивают согласование целей управления технол. и организац. процессами на произ-ве, ускорение передачи управляющей информации и соответствующих команд по уровням иерархии, повышение достоверности и степени использования оперативной информации разными звеньями системы. Т. обр., АСУОТ объединяет ф-ции АСУТП (АСУ агрегатами, цехами, комплексами взаимосвязанных цехов, произ-вами и т. д.) и АСУП (подсистемы управления основными и вспомогат. произ-вами, управлением сбытом и др.).

Принцип построения АСУОТ можно показать на примере АСУ производств. объединением «Азот» (см. рис.).



Организационно-технол. автоматизир. система управления (АСУ производств. объединением «Азот»).

Эта система состоит из центр. автоматизир. системы оперативно-диспетчерского управления (ЦАСОДУ), представляющей собой верх. уровень оперативного управления объединением, и ряда систем управления на уровне произ-в и крупных цехов (отдельные АСУТП). Соединение ЦАСОДУ с каждой из нижестоящих по иерархии АСУТП образует нек-рую пару совместно функционирующих АСУ. Цель всей системы – обеспечить макс. вероятность выполнения суточного задания по выработке продукции с наилучшими технико-экономич. показателями при условии соблюдения технол. ограничений.

Основные ф-ции, к-рые реализуют АСУОТ: 1) централизов. контроль за ходом технол. процессов; 2) учет результатов деятельности объединения за разные периоды (смена, сутки, месяц); 3) анализ производств. ситуаций и прогнозирование выполнения суточного задания; 4) оперативное управление произ-вом. Перечисленные ф-ции присущи как звеньям ниж. иерархич. уровня управления (АСУ цехами и произ-вами), так и ЦАСОДУ. Однако ввиду того, что для звеньев ниж. уровня объектом управления служат технол. и организац. процессы, а для ЦАСОДУ – АСУ этого уровня, упомянутые ф-ции на разл. уровнях имеют разное содержание. Так, в ЦАСОДУ подлежат контролю лишь важнейшие параметры, к-рые характеризуют ситуации, приводящие к невыполнению суточного задания или нарушению межпроизводств. связей, в то время как в системах ниж.

уровня контролируются технол. параметры по отдельным агрегатам. Ф-ция учета в ЦАСОДУ реализуется на основе сбалансированных межпроизводств. материальных потоков, а в системах ниж. уровня – только на базе информации, полученной от своего объекта управления.

Взаимод. звеньев АСУОТ достигается согласованием информац. массивов, разработкой устройств сопряжения техн. ср-в обмена информацией между системами разных уровней и т. д. Информация, поступающая в ЦАСОДУ с нижестоящих звеньев АСУОТ, агрегируется по времени и массивам. Организация взаимод. между звеньями АСУОТ производится в режиме, при к-ром инициатива принадлежит верх. уровню, т.е. ЦАСОДУ запрашивает необходимую информацию или передает управляющие воздействия. Выбор частоты обращения к системе ниж. уровня зависит от динамики произ-ва. Системы ниж. уровня обслуживают полученный запрос или воспринимают управляющую информацию.

АСУП функционирует с использованием больших ЭВМ, обладающих развитой памятью и значит. быстродействием. Эффективность работы системы определяется надежностью функционирования ее техн. ср-в, совершенством программного обеспечения действующих машин и ср-в связи оператора-технолога с УВМ.

Автоматизир. система управления предприятием представляет собой одно из звеньев системы более высокого иерархич. уровня – АСУ отраслью.

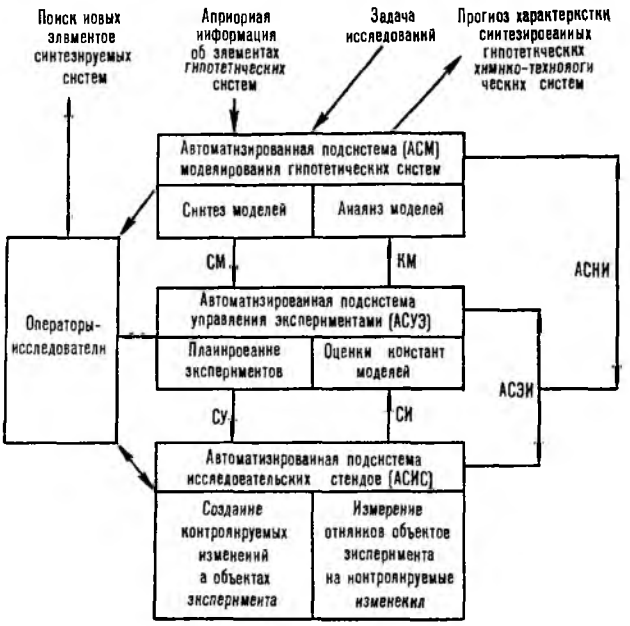
Лит.: Перов В. Л., Осиовы теории автоматического регулироваиия химико-технологических процессов, М., 1970; Кафаров В. В., Перов В. Л., Мешалкин В. П., Приципы математического моделирования химико-технологических систем, М., 1974; Бояриов А. И., Кафаров В. В., Методы оптимизации в химической технологии, 2 изд., М., 1975; Кафаров В. В., Методы кибериетики в химии и химической технологии, 4 изд., М., 1985. *В. В. Кафаров, В. Л. Перов.*

АВТОМАТИЗИ́РОВАННЫЕ СИСТЕ́МЫ НАУ́ЧНЫХ ИССЛЕ́ДОВАНИЙ в химии и химической технологии (АСНИ), системы, в к-рых для повышения эффективности научных исследований ряд процедур получения, анализа, передачи и накопления информации, связанных с использованием в ходе изысканий метода мат. моделирования, формализован и выполняется автоматизированно. Задачи, к-рые можно решать с помощью АСНИ: 1) сократить сроки исследований, 2) повысить точность моделей и получить качественно новую информацию, 3) повысить эффективность использования оборудования, 4) сократить вспомогат. персонал изыскательских групп.

Автоматизация исследований требует прежде всего расчленения изучаемой сложной системы на составные части (уровни строения) с целью установления закономерностей процессов на каждом уровне. На основе знания св-в каждого уровня предсказываются характеристики разл. вариантов еще не существующих (гипотетнческих) хим. и химико-технол. систем, а глубокое понимание физ.-хим. механизмов явлений позволяет целенаправленно искать наиб. эффективные элементы и структуры разрабатываемых систем. В мировой практике созданы и эксплуатируются сотни АСНИ для изучения на разных уровнях сложных химико-технол. систем.

Обобщенная структура важнейших подсистем при автоматизации хим. и химико-технол. исследований приведена на рисунке. Осн. классы формализуемых процедур для выполнения их автоматически техн. ср-вами АСНИ распределяются по подсистемам след. образом.

1. В автоматизир. подсистеме исследовательских стендов (АСИС): стабилизация режимных параметров процессов в объектах эксперимента (дозирование в-в, стабилизация т-ры, давления и др. параметров в микрореакторах, фрагментах аппаратов или химико-технол. схемах) для уменьшения неконтролируемых возмущений (шумов); программное управление во времени и пространстве режимными параметрами (создание контролируемых изменений независимых переменных объекта эксперимента по заданному плану); логич. управление устройствами для измерения отклика объекта на контролируемые возмущения (автоматич. отбор проб на анализ, переключение режимов работы приборов, перемещение датчиков в объекте и др.); экспресс-анализ результатов измерений отклика объекта на возмущения (первичная обработка данных спектрального типа); экспресс-анализ опытов (оценки материальных и тепловых балансов по всем параметрам, определяющим состояние объекта эксперимента).



Обобщенная структура автоматизир. системы научных исследований: АСИС, АСМ, АСЭИ – автоматизир. системы соотв. исследовательских стендов, моделирования гипотетич. систем и управлеиия эксперим. исследованиями; КМ – коистаиты моделей (оценки); СИ – сигиалы измерения; СМ – структуры моделей; СУ – сигналы управления.

2. В подсистеме управления экспериментами (АСУЭ) автоматизируются: качественный и численный анализ априорных мат. моделей для конструирования исследовательских стендов, включая анализ для выбора типа объектов эксперим. изысканий, методик измерения и управления ими; выявление наиб. информационных опытов для данной модели или неск. ее вариантов (планирование экспериментов); определение статистич. оценок констант моделей сравнением вычисленных по модели значений отклика объекта на контролируемые возмущения с измеренными значениями по заданным критериям оценки (обратные задачи моделирования).

3. В подсистеме моделирования гипотетич. систем (АСМ) автоматизируются: синтез вариантов мат. моделей гипотетич. систем и расчеты отклика моделей (прямые задачи моделирования) на основе априорной информации об элементах синтезируемой системы на первых этапах исследований и скорректированных моделей по эксперим. данным; оптимизация характеристик синтезируемых гипотетич. систем и сравнение их с заданными целями изысканий; анализ оценок гипотетич. систем для уточнения познавательных задач, решаемых в подсистеме эксперим. исследований (АСЭИ), образуемой сочетанием подсистем АСИС и АСУЭ; анализ чувствительности оценок гипотетич. систем к параметрам элементов моделей для определения направления поиска более эффективных элементов. При объединении подсистем АСЭИ и АСМ образуется АСНИ.

Главный принцип создания техн. и программных ср-в АСНИ – модульное построение систем с обеспечением сопряжения пользователем отдельных модулей в систему без спец. дополнит. разработок (стандартизация интерфейсов, создание унифицир. магистралей для подключения цифровых приборов в систему). Важнейшее условие эффективного функционирования АСНИ – обеспечение возможности

для исследователя активно контролировать все выполняемые АСНИ процедуры и управлять ими. Для этого создаются системы программ, обеспечивающие исследователям связь АСНИ через дисплеи в режиме диалога на языке в терминах химиков-экспериментаторов без знаний спец. вопросов программирования. В результате комплексной автоматизации ряда процедур в АСНИ сроки исследований сокращаются в 3–5 раз, а точность данных повышается в 2–3 раза. Широкое использование физ. методов измерений позволяет на основе изучения динамики процессов получать в АСНИ качественно новую информацию для более глубокого понимания разл. механизмов процесса и выбора оптимальных инженерных решений.

С целью исследований на молекулярном уровне создаются АСНИ для выявления структуры и расположения атомов в молекулах полученных соединений. В ЭВМ синтезируются модели гипотетич. молекул и на базе квантовохим. представлений рассчитываются спектры этих молекул. Сравнением вычисленных и измеренных спектров подбираются самые вероятные структуры молекул. Из выбраиных структур более точными расчетами и дополнит. исследованиями уточняется пространственное расположение атомов в молекуле.

Для изучения химико-технологических процессов создаются АСНИ, специализированные на задачах анализа кинетики каталитич. хим. р-ций. Элементы исследуемого объекта – реакционноспособные фрагменты молекул и активные центры катализатора; осн. задача – выбор эффективных каталитич. системы и режима работы катализатора. Для решения этой задачи синтезируются варианты гипотетич. маршрутов хим. р-ций, по к-рым в ЭВМ автоматически составляются системы дифференц. ур-ний, представляющих собой мат. модели кинетики р-ций. Число вариантов моделей ограничивается по результатам предварит. экспериментов. На основе анализа входиых и выходных расходов и концентраций потоков, т-р и давлений в исследуемых реакторах (в контролируемых условиях тепло- и массообмена внутри реакц. слоя) оцеиваются константы скоростей и энергии активации в ур-ниях кинетики. Анализ особенностей кинетич. ур-ний дает возможность планировать последующие эксперименты для сокращения числа гипотез и выбора оптимальных условий использования каталитич. системы. Выявление лимитирующих стадий процесса позволяет найти направление совершенствования катализатора. Принципиальное улучшение исследований данного класса стало возможным на базе изучения кинетики хим. р-ций в динамич. режимах и благодаря слежению физ. методами (ЭПР, диэлькометрия и др.) за состоянием активных центров катализатора в ходе р-ций.

С целью исследований тепло- и массообмена в технол. аппаратах созданы АСНИ для изучения аэро и гидродинамики потоков. Важнейшая задача – выбор конструктивного оформления аппаратов, обеспечивающего оптимальную организацию потоков в-ва и тепла. Поведение системы прогнозируется на основе решения ур-ний аэро и гидродинамики (в частных производных). На отдельных этапах исследований используются модельные идеализиров. представления гидродинамики (модели идеального вытеснения и смешения, многофазные циркуляционные модели), для к-рых из эксперимента определяются статистич. оценки коэф. диффузии, межфазного обмена и др. Принципиальное улучшение исследований достигнуто в результате одновременного измерения локальных характеристик потоков (полей скоростей, давлений, концентраций специально вводимых в-в).

Для решения задач на уровне отдельных видов оборудования созданы АСНИ, в к-рых элементы системы представлены в виде мат. моделей элементов того или иного аппарата (слой катализатора, теплообменник, распределит. устройство и др.). Одна из главных задач – изучение и прогнозирование поведения катализаторов в пром. условиях. В таких АСНИ общий объем экспериментов значительно сокращается за счет поиска оптимальных

решений на моделях гипотетич. аппаратов, а стоимость опытных установок – в результате уменьшения масштабов изучаемых фрагментов аппаратуры; при этом используются данные из АСНИ аэро- и гидродинамнки и АСНИ кинетики хим. р-ций.

На уровне исследования химико-технол. схем элементами изучаемой системы служат аппараты (реакторы, абсорберы и др.), связанные потоками в-ва и энергии в единый комплекс. Главная задача – обнаружение коллективных эффектов, возникающих в химико-технол. системе и не проявляющихся при раздельном анализе ее элементов. К таким эффектам относится, напр., накопление в циркуляционных коитурах микропримесей, отравляющих катализатор или вызывающих полимеризацию полупродуктов с осаждением в-в на конструктивиых элемеитах аппаратов и др. Повышение чувствительности и применение наиб. универсальных аналит. приборов (иапр., хромато-масс-спектрометров) позволяет обнаруживать в АСНИ коллективные эффекты в исследоват. стендах лаб. масштабов и существенно сокращать затраты ср-в и времени на стр-во эксперим. установок. Одновременно применение в АСНИ на уровне химико-технол. схем мат. моделей аппаратов, полученных в АСНИ др. уровней, дает возможиость сокращать время на опыты за счет изучения и выбора иа моделях оптимальиых режимов и экспериментов до начала опытных работ и оперативной коррекции хода исследований.

Дальнейшее развитие АСНИ в химии и хим. технологии связано с организацией отдельных систем в едииую иерархич. отраслевую систему, к-рая позволила бы специалистам разл. профиля оперативно обмениваться информацией (коллективный интеллект) для макс. сокращения затрат ср-в и времени на реализацию в пром-сти результатов научных исследований.

Лит.: Египко В. М., Организация и проектирование систем автоматизации научно-техиических экспериментов, К., 1978; Ароиииа С. Е., Штраль И. Я., Автоматизация химико-технологических исследоваиий, М., 1979; Тимощеико В. И. [и др.], «Хим. пром-сть», 1979, № 3, с. 44(172)–48(176); Химическая промышленность. Сер. Автоматизация химических производств, 1980, в. 1; Френкель Б. А., Автоматизация экспериментальных устаиовок, М., 1980; Эляшберг М. Е., Грибов Л. А., Серов В. В., Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ, М., 1980; Автоматизация исследоваиий состава, структуры и свойств веществ иа осиове ЭВМ. Обзориая информация, в. 4, М., 1981.

М. Г. Слинько, Ю. М. Лужков, И. Я. Штраль.

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ АНАЛИЗ, хим. анализ, при к-ром автоматич. устройствами выполняются неск. или все последоват. операции (отбор, траиспортировка и подготовка пробы, измерение аналит. сигнала, идентификация компонентов и вычисление результатов определения). А. а. широко применяют для контроля за технол. процессами и готовой продукцией, а также в научных исследованиях. В пром-сти превалируют однотипные миогократные анализы; в этом случае главная цель автоматизации – повышение экспрессности и снижение стоимости анализа. Для этого применяют, в частности, автоматич. пробоотборники, гидро- и пневмопочту, робототехиику (см. *Проточно-инжекционный анализ*) и автоматизир. анализаторы (см., напр., *Газоанализаторы, Жидкостей анализаторы*).

Для определения компонентов в средах постоянного качеств. состава применяют автоматич. анализаторы «на потоке», к-рые устанавливают непосредственно у контролируемых точек технол. процесса. В этих приборах автоматизированы все стадии анализа, что дает возможность использовать их в автоматизир. системах аналит. контроля и управления технол. процессами (АСУ ТП).

Единые интерфейсы (внеш. связи) микропроцессоров автоматич. анализаторов и ЭВМ АСУ ТП позволяют не только передавать аналит. информацию непосредственно в ЭВМ, но и обеспечивают управление работой самих анализаторов и при необходимости корректировку результатов определений с учетом разл. параметров технол. процесса и окружающей среды.

А. а. сложных смесей переменного состава в лаборатории проводят с помощью хроматографов, масс-спектрометров, полярографов, титрометров, спектрофотометров и др. Дос-

точно высокая производительность этих приборов достигается благодаря их автоматизации с помощью микропроцессорной техники на уровне программиров. управления, расчетов результатов определений и самодиагностики.

В научных исследованиях, где анализы весьма разнообразны, но ограничены по числу, цель автоматизации – освободить ученого от вычислит. операций, связанных, как правило, с идентификацией компонентов пробы и расчетом результатов определений. Для этого в составе приборов предусматриваются мини-ЭВМ с достаточно емкой памятью, к-рые позволяют, напр., иметь справочную библиотеку образов идентифицируемых в-в и программы поиска наиб. вероятного в-ва по ИК-, УФ-, ЯМР- и масс-спектрам, потенциалам ионизации, индексам хроматографич. удерживания и т. п.

Большое значение для А. а. имеют специализир. банки химико-аналит. данных, к-рые по запросам предоставляют аналитику информацию, необходимую для идентификации соединений.

Автоматизир. аналит. приборы можно объединить с др. приборами и аппаратами в комплексы, предназначенные для проведения разнообразных научных исследований, напр. для изучения кинетики хим. р-ций. Эти комплексы позволяют резко повысить производительность труда ученых благодаря полной автоматизации получения, сбора, обработки, представления и хранения результатов.

Внедрение А. а. – устойчивая тенденция развития аналит. контроля и аналит. химии в целом.

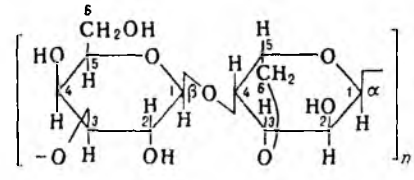
Лит.: Тхоржевский В. П., Автоматический анализ газов и жидкостей на химических предприятиях, М., 1976; Формен Дж., Стокуэл П., Автоматический химический анализ, пер. с англ., М., 1978; Элящберг М. Е., Грибов Л. А., Серов В. В., Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ, М., 1980.
А. А. Попов.

АВТООКИСЛЕ́НИЕ, самопроизвольное окисление в-в кислородом воздуха. Часто является автокаталитич. процессом (см. *Автокатализ*). А. орг. соединений (напр., альдегидов и олефинов) – цепная свободнорадикальная р-ция, при к-рой на промежут. стадии образуются пероксиды и гидропероксиды. Зарождение цепи часто инициируется фотохимически или следами ионов тяжелых металлов (напр., Co^{3+}). Иногда А. протекает как сопряженная р-ция, напр. индиго не окисляется O_2 воздуха, но окисляется совместно с бензальдегидом; непредельные углеводороды индуцируют А. предельных углеводородов. А. неорг. соединений, напр. белого фосфора, Na_2SO_3, – также цепная р-ция. Во многих случаях А. – нежелательный процесс, т. к. приводит, в частности, к прогорканию пищ. продуктов, осмолению минер. масел и крекинг-бензинов, старению полимеров. При А. простых эфиров образуются взрывчатые пероксиды. Для предохранения в-в от А. используют *антиоксиданты*.

Лит.: Карножицкий В., «Успехи химии». 1977, т. 46, в. 2, с. 239–91.

АВТОРАДИОГРАФИЯ, см. *Радиография*.

АГАР (агар-агар), полисахаридный препарат, получаемый из нек-рых морских красных водорослей. Содержит 50–80% агарозы – линейного полисахарида, построенного из строго чередующихся остатков 3-О-замещенной β-D-галактопиранозы (изредка 6-О-метил-β-D-галактопиранозы) и 4-О-замещенной 3,6-ангидро-α-L-галактопиранозы (см. ф-лу). Агарозе сопутствует «агаропектин» – фракция кислых полисахаридов, углеводный скелет к-рых построен по тому же типу, но регулярность структуры замаскирована неск. способами: 1) остатками пировиноградной к-ты, образующими циклич. ацетали с группами ОН в положениях 4 и 6 нек-рых остатков β-D-галактозы, 2) остатками серной к-ты, связанными эфирной связью с разл. группами ОН, 3) заменой части остатков 3,6-ангидро-α-L-галактозы остатками 6-сульфата-α-L-галактозы.



А. не раств. в холодной воде, легко раств. в кипящей. Водные р-ры, содержащие 0,5–1,5% А., при охлаждении до 32–39 °С образуют прочные гели, к-рые плавятся выше 85 °С. Гелеобразование особенно характерно для агарозы; накопление в «агаропектине» отклонений от структуры агарозы приводит к ослаблению и даже к полному исчезновению его гелеобразующей способности.

А. устойчив в нейтральных р-рах, при нагревании в водном р-ре щелочи может происходить элиминирование HSO_4^- из остатков 6-сульфата-α-L-галактопиранозы с образованием остатков 3,6-ангидро-α-L-галактопиранозы, что приводит к увеличению гелеобразующей способности А. Предполагается, что аналогичная ферментативная р-ция – заключит. стадия биосинтеза агарозы. В кислых средах А. менее устойчив, чем большинство полисахаридов, поскольку 3,6-ангидро-α-L-галактозидные связи расщепляются к-тами приблизительно в 100 раз легче β-галактозидных. При частичном кислотном гидролизе А. с высоким выходом можно получить 4-О-β-D-галактопиранозил-3,6-ангидро-L-галактозу (агаробиозу), а при метанолизе или меркаптолизе – соотв. диметилацеталь или дитиоацеталь агаробиозы. При полном кислотном гидролизе А. расщепляются β-галактозидные связи и остатки 3,6-ангидро-L-галактозы подвергаются практически полной деградации. Ферменты, расщепляющие β-галактозидные связи в А. (β-агаразы), обнаружены в нек-рых морских бактериях и моллюсках; α-агаразы, расщепляющие гликозидные связи остатков 3,6-ангидро-α-L-галактозы, встречаются гораздо реже.

Агароза имеет характерный спектр ^{13}C-ЯМР, насчитывающий 12 сигналов в соответствии с числом атомов С в дисахаридном повторяющемся звене полимера.

В водорослях А. осуществляет прочное сцепление клеток друг с другом, обеспечивая целостность организма. Будучи полианионом, А., вероятно, служит также барьером для катионов морской воды, а его высокая гидрофильность предохраняет от высыхания водоросли, обиажающиеся при отливе. Для пром. получения А. используют гл. обр. водоросли родов Gracilaria (ок. 60% мирового произ-ва) и Gelidium, в СССР – рода Ahnfeltia.

А. извлекают из растений горячей водой, часто с предварит. щелочной обработкой сырья для удаления части примесей и облегчения послед. экстракции. Очищают А. методом замораживания – размораживания, при к-ром происходит разделение геля и маточного р-ра, уносящего примеси. Агарозу из А. выделяют ионообменной хроматографией или осаждением агаропектина в виде труднорастворимых солей.

А. используют при приготовлении плотных бактериальных сред, применяемых для культивирования и диагностики бактерий, а также как желнрующее в-во в пищевой (особенно в кондитерской) пром-сти. Агароза – носитель в гель-хроматографии, аффинной хроматографии, гелевом электрофорезе, иммунодиффузии и иммуноэлектрофорезе.

Мировое пронз-во А. превышает 4500 т/год (1980), в т. ч. в Японии более 2000 т/год.

Лит.: Бемиллер Дж. Н., Агар, в кн.: Методы химии углеводов, пер. с англ., М., 1967, с. 314–17; Percival E., McDowell R., Chemistry and enzymology of marine algal polysaccharides, L.–N. Y., 1967; Selby H. H., Selby T. A., Agar, в кн.: Industrial gums. N. Y., 1959, p. 15–49.
А. И. Усов.

АГРОХИ́МИЯ (агрономич. химия), наука о хим. и биохим. процессах в растениях и среде их обитания, а также о способах хим. воздействия на эти процессы с целью повышения плодородия почвы и урожая с.-х. культур. А. – одна из наук, входящих в агрономию. Отдельные ее разделы неразрывно связаны с физиологией растений, химией, биохимией, почвоведением, микробиологией, земледелием и растениеводством.

Осн. объекты, традиционно изучаемые А.,– растения, почва и удобрения. В 20 в. сфера А. расширилась: она стала изучать также агробиоценоз в целом, хим. ср-ва защиты растений и регуляторы роста растений.

Агрохим. исследования включают: определение содержания в почвах и растениях хим. элементов, белков, аминокислот, витаминов, жиров, углеводов; установление мех. и минералогич. состава почв, содержания в них орг. части (гумуса), солей, водорослей, микроорганизмов и др.; изучение влияния удобрений на растения и почву и др. Обычно сначала исследования ведут в лаборатории методами, аналогичными тем, к-рые применяют в химии, биологии и др. смежных науках. Затем, как правило, проводят вегетационные опыты в теплице с участием живых растений. Рекомендации для практич. применения агрохим. ср-в и методов выдают на основании полевых опытов, а также производств. испытаний, проводимых на больших площадях в течение ряда лет.

Мн. приемы А. (напр., применение ряда орг. удобрений) вошли в практику земледелия в глубокой древности и описаны еще в 1 в. н. э. Как наука А. сформировалась лишь в 19 в., когда сложились осн. представления о том, из чего состоят, чем и как питаются растения. Как вехи на пути становления А. обычно отмечают опыты Я. Б. ван Гельмонта (1634), осветившие роль воды в питании растений, а также высказывания М. В. Ломоносова (1753) и А. Лавуазье (1761) о воздухе как источнике питат. в-в, вскоре подтвержденные опытами Дж. Пристли, Я. Ингенхауза, Ж. Сенебье и Н. Соссюра, показавшими, что растения поглощают из воздуха CO_2 и выделяют O_2 и что это связано с фотосинтезом.

Наиб. трудным оказался вопрос о корневом питании растений. Представления о том, что растения поглощают из почвы минер. соли (Б. Палисси, 1563; А. Лавуазье, 1761; А. Т. Болотов, 1770), долгое время наталкивались на сопротивление сторонников т. наз. гумусной теории питания растений (И. Валериус, 1761) и окончательно утвердились лишь в 19 в. после работ Ж. Буссенго (1836) и Ю. Либиха (1840) и особенно после разработки метода гидропоники (В. Кноп, Ю. Сакс, 1859), в к-ром растения выращиваются без участия почв.

Большую роль в становлении А. сыграли Ж. Буссенго и Ю. Либих. Первый развил представления о круговороте в-в в земледелии, роли азота в питании растений, разработал методологию агрохим. исследований. Второй обосновал теорию истощения почв вследствие выноса питат. в-в растениями и показал необходимость возврата этих в-в в виде минер. удобрений.

Связь А. с микробиологией была обоснована Г. Гельригелем (1886) и С. Н. Виноградским (1893), выяснившими роль азотфиксирующих бактерий в природе и земледелии.

Становление отечеств. школы А. связано с именами М. Г. Павлова, А. Н. Энгельгардта, Д. И. Менделеева, К. А. Тимирязева, П. А. Костычева, Д. Н. Прянишникова, П. С. Коссовича, К. К. Гедройца и др., внесших существ. вклад в агропочвоведение и науку об удобрении почв. В послереволюц. период их работы продолжила плеяда советских агрохимиков во главе с Д. Н. Прянишниковым.

Современная А. значительно отличается от «классической А.» кон. 19–нач. 20 вв., она пользуется несравненно более совершенными методами исследования, опирается на возросший уровень знаний, развитую хим. пром-сть и широкую сеть агрохим. служб. Т. наз. «зеленая революция» – резкое повышение урожайности с.-х. культур, достигнутое в начале 50-х гг. 20 в., связана не только с успехами генетики и селекции, но и с достижениями А. Агрохим. наука располагает знаниями о содержащихся в растениях в-вах (белках, углеводах и др.), биосинтезе и обмене в-в в растениях, фитогормонах, ферментных системах, болезнях растений.

Благодаря созданию новой отрасли А.– химии пестицидов – появилась возможность не только улучшать питание растений, но и влиять (с помощью регуляторов роста) на их развитие, а также защищать их от болезней (с помощью протравителей семян, фунгицидов и бактерицидов), насекомых, клещей, нематод и др. вредителей.

В области агропочвоведения и химии удобрений разработаны и широко распространены методы лаб. оценки плодородия почв и их потребности в тех или иных удобрениях для разных севооборотов. На основании лаб. исследований делают выводы о необходимости проведения хим. мелиорации почв (известкование, гипсование) с целью улучшения их состава, структуры и св-в. Создан большой ассортимент твердых и жидких удобрений, содержащих как основные элементы (N, P, K), так и микроэлементы. В больших масштабах применяют NH_3 и удобрения на основе мочевины.

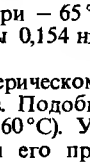
Огромное влияние на А. оказало открытие избират. гербицидов (1942–44). Уничтожение сорняков с их помощью позволило улучшить условия роста растений и более эффективно использовать удобрения, т. к. они не расходуются на подкормку сорняков.

Ср-ва А. позволяют не только повысить урожай, но и добиться значит. интенсификации с.-х. произ-ва. Напр., благодаря гербицидам устраняется необходимость ручной прополки, с помощью дефолиантов облегчается машинная уборка хлопчатника.

А.– научная основа химизации с. х-ва и развития промсти удобрений и пестицидов.

Лит.: Блэк К. А., Растение и почва, пер. с англ., М., 1973; Справочная книга по химизации сельского хозяйства, под ред. В. М. Борисова, 2 изд., М., 1980; Юдин Ф. А., Методика агрохимических исследований, 2 изд., М., 1980; Агрохимия, под ред. Б. А. Ягодина, М., 1982. *Н. Н. Мельников, Г. С. Шавидлерман.*

АДАМАНТА́Н (от греч. adámas, род. падеж adámantos – твердый металл; алмаз) (трицикло[3,3,1,$1^{3,7}$]декан), мол. м. 136,23; бесцв. кристаллы с запахом камфоры; т. пл. 269 °С; легко возгоняется; d_4^{20} 1,07; $\Delta H^\circ_{возг}$ 58,6 кДж/моль, $\Delta H^\circ_{обр}$ –197,2 кДж/моль; раств. в орг. р-рителях, не раств. в 50%-ном спирте и воде. Углеродный скелет А. подобен структурной единице алмаза. Жесткая, но не напряженная молекула, включающая три конденсированных циклогексановых кольца в конформации кресла, обладает высокой симметрией (группа T_d). При 20 °С А. имеет беспорядочную гранецентриров. кубич. структуру, переходящую при – 65 °С в тетрагональную. Все длины связей С–С равны 0,154 нм, валентные углы 109,5°.

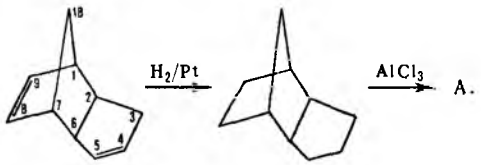


Уникальное, максимально приближенное к сферическому строение А. обусловливает особенности его св-в. Подобно алмазу, А. исключительно термостабилен (до 660 °С). Узловые атомы С (положения 1, 3, 5, 7) в А. и его производных более реакционноспособны, чем в др. мостиковых углеводородах. А. легко бромируется жидким Br_2 до 1-бромадамантана. Дальнейшее бромирование, а также хлорирование действием, напр. $SOCl_2$, CH_3COCl, до 1-хлорадамантана происходит только в присут. к-т Льюиса. Действием 95%-ной или 100%-ной HNO_3 А. превращается соотв. в 1-адамантаннитрат или 1,3-адамантандиинитрат, к-рые легко гидролизуются в 1-гидрокси- или 1,3-дигидроксиадамантан. К смеси последних приводит также окисление А. действием CrO_3. Нитрование смесью HNO_3–SbF_5 дает 1-нитроадамантан. Алкилирование или арилирование (кат.– $AlHal_3$) и карбоксилирование (кат.– SO_3) приводят соотв. к 1-алкил- или 1-ариладамантану и 1-карбоксиадамантану, аминирование А. с помощью NCl_3 (кат.– к-ты Льюиса) – к 1-аминоадамантану (выход 95%). Реакц. способность А. в этих процессах определяется необычной стабильностью адамантилий-катиона, к-рый легко образуется под действием к-т Льюиса или сильных окислителей. 1-Бромадамантан легко гидролизуется в водно-спиртовой среде до 1-гидроксиадамантана, обменивает бром при нагревании с галогеноводородными к-тами на др. галоген. 1-Бром- и 1-гидроксизамещенные А.– исходные соед. для синтеза 1-амино-, 1-арил- и 1-карбоксиадамантанов; 2-адамантанон, образующийся при нагревании А. с конц. H_2SO_4, приме-

няют для синтеза 2-гидрокси-, 2-галоген-, 2-амино- и 2-карбоксиадамантанов.

А. найден в нефтях нек-рых месторождений в концентрации 0,0004–0,0013% по массе.

Получают А. гидрированием дициклопентадиена до *эндо*-триметиленнорборнана (трицикло[5,2,1,$0^{2,6}$]декана) с послед. его изомеризацией (кат.–$AlBr_3$, $AlCl_3$):



Выход 50%. Изомеризация др. полициклич. пергидроароматич. углеводородов (напр., пергидроаценафтена, пергидроантрацена, пергидрофенантрена) приводит к алкилпроизводным А.; выход до 90%.

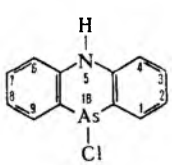
Содержащие А. полимеры обладают высокими т-рами стеклования и размягчения, низкой усадкой, прозрачностью и применяются в произ-ве оптич. стекол. Высоковязкие р-ры полиадамантилакрилатов – загустители смазочных масел. Производные А.–лек. в-ва (амантадин, ремантадин, троматадин).

А. впервые синтезирован В. Прелогом в 1941.

Лит.: Севостьянова В. В., Краюшкин М. М., Юрченко А. Г., «Успехи химии», 1970, т. 39, в. 10, с. 1721–53; Хардин А. П., Радченко С. С., там же, 1982, т. 51, в. 3, с. 480–506; Багрий Е. Н., Сагинаев А. Т., там же, 1983, т. 52, в. 9, с. 1538–67; Fort R. C., Adamantane. The chemistry of diamond molecules, N. Y., 1976. *Д. В. Иоффе, Р. Я. Попова.*

АДАМКЕ́ВИЧА РЕА́КЦИЯ (р-ция Адамкевича – Гопкинса), цветная р-ция на производные индола, содержащие заместитель в положении 3, в т. ч. на остатки триптофана в пептидах и белках. Для осуществления р-ции в-во растворяют в глиоксиловой к-те и добавляют каталитич. кол-во H_2SO_4. Продукт р-ции имеет фиолетово-синюю окраску. А. р. позволяет определять 0,005 мг в-ва в 1 мл. Р-ция открыта Адамкевичем в 1874. *П. Д. Решетов.*

АДАМСИ́Т (от имени амер. химика Р. Адамса) (10-хлор-5,10-дигидрофенарсазин, ди-эм, DM), мол. м. 277,58; желтые кристаллы (техн. продукт – темно-зеленый); т. пл. 195 °С, т. кип. 410 °С; возгоняется с образованием устойчивого аэрозоля; плотн. 1,648 г/см^3, летучесть $2 \cdot 10^{-5}$ мг/л (20 °С); $\Delta H_{обр}$ 113,13 кДж/моль; не раств. в воде, плохо раств. в ароматич. углеводородах, спиртах, CCl_4, хорошо – в ацетоне. Химически стоек, устойчив к детонации и нагреванию. Вызывает коррозию железа и медных сплавов. Получают А. из дифениламина или из его соли с HCl:



$(C_6H_5)_2NH + AsCl_3 \rightleftarrows A. + 2HCl;$

$2(C_6H_5)_2NH \cdot HCl + As_2O_3 \rightleftarrows A. + 3H_2O.$

А. раздражает верх. дыхат. пути. Пороговая концентрация раздражающего действия аэрозоля 0,0001 мг/л, непереносимая – 0,0004 мг/л при экспозиции 1 мин. Защита от А. – противогаз. А. был предложен в конце 1-й мировой войны в качестве ОВ. Практич. применения не нашел.

В. И. Емельянов.

АДГЕ́ЗИЯ (от лат. adhaesio – притяжение, сцепление) (прилипание), явление соединения приведенных в контакт поверхностей конденсиров. фаз. Эти фазы составляют основу образующегося в результате молекулярного (т. е. по всей межфазной площади) контакта адгезионного соед. и наз. субстратами, а в-ва, обеспечивающие соединение субстратов, – адгезивами. Обычно субстраты – твердые тела (металлы, полимеры, реже – стекла, керамика), адгезивы – жидкости (р-ры или расплавы полимеров, реже – низкомол. продукты). Частный случай А. – аутогезия, реализуемая при молекулярном контакте двух одинаковых по составу и строению объектов.

Закономерности образования и разрушения адгезионных соед. описывают на основе двух независимых подходов – термодинамического и молекулярно-кинетического. В рамках первого из них рассматривают энергетич. характеристики (поверхностные энергии адгезива γ_l, субстрата γ_s и межфазной границы γ_{sl}); в рамках второго рассматривают когезионные св-ва адгезивов и субстратов (прочность и обусловливающие ее параметры, вязкость адгезива η_l), а также условия их контакта (т-ру t, давление p и продолжительность τ). Наиб. изучена А. полимеров, определяющая закономерности склеивания, сварки, совмещения, получения композитов. А. проявляется в процессах трения, смазки, порошковой металлургии, флотации и др., а также при взаимод. биол. объектов (целостность тканей и т. п.).

Формирование межфазного контакта. Этот процесс в значит. мере определяется площадью контактов – фактического S_n и максимального (молекулярного) S_m. Формирование коитакта ускоряется повышением p и τ и снижением η_l:

$$S_m + \ln(1 - S_m) = -\frac{p\tau}{\eta_l}. \quad (1)$$

Достижению S_m препятствует развитость микрорельефа повсти субстрата, а также сопротивление граничащих с последней слоев адгезива, особенно существенное в случае р-ров или расплавов полимеров из-за неньютоновского характера их реологич. поведения. Скорость установления межфазного контакта определяется величиной образуемого каплей адгезива на субстрате краевого угла θ:

$$\frac{d\cos\theta}{d\tau} = \frac{\gamma_l\tau}{\eta_l}. \quad (2)$$

Связь между θ и поверхностными энергиями адгезива и субстрата в начальном приближении устанавливается уравнением Юнга посредством т. наз. термодинамич. работы А. (своб. энергии равновесного разделения фаз на бесконечно большое расстояние в изобарно-изотермич. условиях):

$$W_A = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} = \gamma_l(1 + \cos\theta). \quad (3)$$

Эффективность растекания адгезива по пов-сти субстрата помимо межфазных св-в определяется также его когезионными характеристиками (в рамках термодинамич. подхода – прежде всего значением т. наз. работы когезии $W_K = 2\gamma_l$). При $W_A - W_K > 0$ наблюдается полное смачивание субстрата адгезивом, в иных случаях $S_n < S_m$.

Продолжительность достижения S_m в реальных соед. субстратов, полученных с помощью полимерных адгезивов, достигает 10^2–10^3 ч. Ее можно уменьшить, в соответствии с выражениями (1)–(3), интенсификацией затекания адгезива в микровпадины на пов-сти субстрата и вытеснения воздуха из впадин с деформацией микровыступов, а также повышением подвижности молекул адгезива. На практике кинетич. зависимости изменения площади контакта при адгезионном взаимод. имеют вид кривых с насыщением, плато на к-рых соответствует равновесному значению S_m. При его достижении образуется соед., разрушаемое под действием мех. нагрузки или агрессивной среды по наиб. слабому элементу (обычно адгезиву) независимо от природы межфазного взаимодействия. На обеспечение этой цели направлены многочисл. технол. приемы нанесения лакокрасочных покрытий, склеивания и т. д.

Взаимодействие контактирующих поверхностей. Между неполярными адгезивами и субстратами реализуются преим. ван-дер-ваальсово взаимод. или водородные связи, при протекании на границе раздела фаз р-ций обмена или присоединения – хим. связи; наблюдалось также образование межфазного двойного электрич. слоя.

Термодинамич. предпосылка адгезионного взаимод. состоит в снижении γ_{sl} при сближении пов-стей адгезива и субстрата на расстояния, сопоставимые с радиусом действия межмол. сил. Поверхностные энергии контактирующих фаз выражают суммой отдельных компонент, ответственных за проявление дисперсионных сил и хим. связей.

Более полный анализ включает также учет электростатич. взаимодействий. В общем случае эффективность адгезионного взаимод., выражаемая прочностью адгезионных соед. σ, для полимерных систем описывается зависимостью:

$$\sigma = a - b\gamma_l + c\gamma_l^2, \qquad (4)$$

где a, b, c – константы субстрата, характеризующие его адгезионные св-ва и конкретный тип нагружения соед. вне зависимости от природы адгезива. С помощью выражения (4) по расчетным или эксперим. значениям γ_l и табличным значениям a, b и c можно определить сопротивление адгезионных соед. сдвигу (в МПа) или расслаиванию (в Н/м).

Молекулярно-кинетич. предпосылкой образования адгезионных соед. является обеспечение достаточно высокой подвижности молекул адгезивов и субстратов в зонах, прилегающих к границе раздела фаз. Для полимеров этот показатель увеличивается со снижением мол. массы, повышением гибкости макромолекул и т-ры. При $\gamma_{sl} \to 0$ рост подвижности макромолекул обусловливает совместимость фаз адгезива и субстрата в зоне их контакта вплоть до предельного случая, когда возможна взаимная диффузия по механизму перемещения отдельных участков цепи (напр., сегментов) через границу раздела фаз.

Тип межфазных связей в адгезионном соед. устанавливают путем выявления линейных зависимостей между σ и отдельными компонентами γ (на практике – более доступными характеристиками типа критич. поверхностного натяжения). При наличии такой зависимости от γ^d адгезионное взаимод. обусловлено преим. ван-дер-ваальсовым взаимодействием, от γ^p – хим. связями. По известным значениям γ^i можно теоретическн прогнозировать эффективность адгезионного взаимод. разл. объектов, а на практике – регулировать последнюю (и обусловленную ею прочность адгезионных соед.). Это достигается введением в молекулы адгезивов и субстратов функц. групп, повышающих поверхностную энергию и гибкость молекул контактирующих фаз. Данный подход составляет основу разработки рецептур клеев и процессов подготовки субстратов к склеиванию или нанесению покрытий.

Прочность адгезионных соединений. Эта характеристика определяется как межфазным взаимод., так и деформац. свами адгезивов и субстратов (различными в объеме и в приповерхностных слоях фаз) и возникающими в них при адгезионном контакте напряжениями G (прежде всего тангенциальными напряжениями G_n, развивающимися в адгезиве при его усадке вследствие полимеризации или взаимод. с субстратом). Вклад факторов термодинамич. происхождения в измеряемые значения σ можно учесть вводимой по аналогии с плотностью энергии когезии уд. адгезионной энергией E_A, вклад когезионных характеристик контактирующих фаз – любым физ. параметром X_K (напр., своб. объемом, т-рой стеклования), а вклад межфазного контакта – отношениями $s_m = S_m/S_n$ и $s_K = S_K/S_n$ (S_K – суммарная площадь пов-сти разрушения). В общем виде:

$$\sigma = (s_m - s_K)E_A + s_K X_K - G_n.$$

Практически важный критерий прочности адгезионных соед. – их долговечность, т.е. продолжительность τ сохранения целостности и заданных мех. св-в в условиях внеш. нагружения или воздействия агрессивных сред. Помимо названных выше факторов (t, G и G_n) эта величина определяется энергией активации разрушения U_A. Согласно кинетич. концепции прочности:

$$\tau = \tau_0 \exp\{[U_A - \lambda(G \pm G_n)]/kt\},$$

где k – постоянная Больцмана, $\tau_0 \approx 0{,}1$ пс, λ – т. наз. структурный коэф. Из результатов мех. испытаний адгезионных соед. следует, что при конкретных значениях т-ры величины G и G_n определяются св-вами адгезива, U_A – св-вами субстрата и только λ чувствительна к эффективности адгезионного взаимодействия.

Для измерения σ и τ используют гл. обр. разрушающие методы, при оценке результатов к-рых необходимо учитывать маскирующее влияние мех. св-в контактирующих фаз. При $S_n \to S_m$ адгезионные соед. разрушаются, как правило, по наименее прочной из фаз (когезионный характер разрушения). Менее вероятно разрушение по межфазной границе (адгезионный характер). Оно реализуется при наличии на взаимодействующих пов-стях загрязняющих их продуктов, образующихся вследствие недостаточной очистки адгезива и субстрата, или деструкции фаз в процессе их контактирования (особенно при повыш. т-рах). На практике критерием оптимальности условий образования адгезионных соед. является обеспечение их высокой долговечности и когезионного характера разрушения.

Лит.: Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П., Адгезия твердых тел, М., 1973; Берлин А.А., Басин В.Е., Осиовы адгезии полимеров, 2 изд., М., 1974; Вакула В.Л., Притыкин Л.М., Физическая химия адгезии полимеров, М., 1984; Bikerman J.J., The science of adhesive joints, 2 ed., N.Y.–L., 1968; Kaelble D.H., The physical chemistry of adhesion, N.Y., 1971; Wu S., Polymer interface and adhesion, N.Y., 1982; Bischof C., Possart W., Adhäsion: Theoretische und experimentelle Grundlagen, B., 1983.

Л.М. Притыкин, В.Л. Вакула.

АДДУ́КТ (от лат. adductus – приведенный, притянутый), термин, не имеющий однозначного толкования. Обычно А. наз. молекулярные комплексы и соединения, образующиеся в результате р-ций присоединения (особенно часто в диеновом синтезе). Кроме того, этим термином обозначают (с указанием исходных соед.) в-ва неизвестного строения, а также соед., для к-рых сложно составить название в соответствии с номенклатурными правилами.

АДЕНИЛАТЦИКЛА́ЗА (АТФ-, или АТР-пирофосфатлиаза циклизирующая), фермент класса лиаз, катализирующий в присут. Mg^{2+} гидролиз аденозинтрифосфата (АТФ) с образованием пирофосфорной к-ты $H_4P_2O_7$ и *аденозинмонофосфата циклического* (цАМФ). А. обнаружена практически во всех тканях животных, а также у бактерий. Предполагается существование этого фермента у растений. В клетках животных он локализован в плазматич. мембранах, у бактерий – в мембранах и цитоплазме. Мол. масса А. у большинства организмов неизвестна; предполагают, что она колеблется в пределах 150–600 тыс. Из ряда бактерий А. выделена в индивидуальном виде; мол. масса каталитич. субъединиц в этих А. – 30–40 тыс.

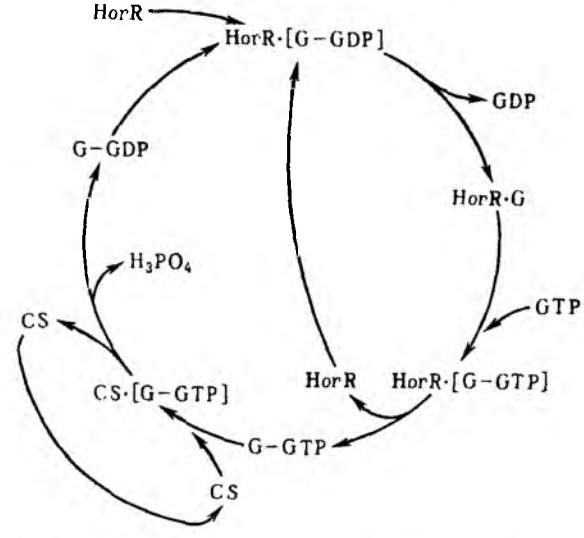


Схема активации аденилатциклазы; GTP – гуанозинтрифосфат.

Функционирует А. в составе сложного комплекса, состоящего из гормонального рецептора (R), расположенного на внеш. стороне клеточной мембраны, внутримембранного регуляторного белка (G), в состав к-рого входит остаток

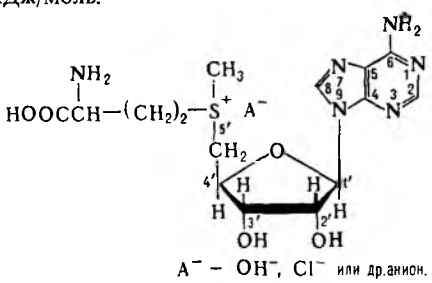
гуанозиндифосфата (GDP), и каталитич. субъединицы (CS). Активация А. осуществляется в результате действия некрых гормонов, напр. глюкагона, тиреотропного, адренокортикотропного и лютеинизирующего гормонов, простагландинов группы Е. Гормон, взаимодействуя с R, образует гормон-рецепторный комплекс HorR, к-рый, реагируя с G–GDP (см. схему), вызывает каскад р-ций. Непосредственно катализирует превращение АТФ в цАМФ комплекс CS·[G–GTP], к-рый в клетке быстро распадается на CS и G–GDP.

В клетке существуют также рецепторы (напр., ацетилхолина, чувствительного к мускарину), к-рые тормозят синтез цАМФ. Эти рецепторы функционируют в комплексе с регуляторными G-белками, отличными от тех, к-рые участвуют в активации фермента. Благодаря механизму активации и ингибирования А. нейроэндокринная система может регулировать концентрацию цАМФ в клетке.

Лит. см. при ст. *Аденозинмонофосфат циклический.* *В. А. Ткачук.*

АДЕНИ́Н, см. *Пуриновые основания.*

***S*-АДЕНОЗИЛМЕТИОНИ́Н** [S-(5′-дезоксиаденозин-5′-ил)-метионин, активный метионин; активный метил], донор метильных групп при трансметилировании (переносе метильных групп на разл. соединения-акцепторы), происходящем в клетках животных и растений. Мол. масса катиона А. 398,4; $[\alpha]_D^{24}$ 48,5° (1,8 г в 100 мл 5н. HCl); ε_{259} $15{,}4 \cdot 10^3$. Группа CH_3 у атома S легко отщепляется; энтальпия р-ции 41,868 кДж/моль.



A^- – OH^-, Cl^- или др.анион.

А. участвует в синтезе фосфатидилхолина, холина, адреналиина, витамина B_{12} и др. Механизм трансметилирования – нуклеоф. замещение под действием ферментов группы метилтрансфераз, специфичных к акцепторам метильной группы. Метилируются обычно атомы N и O, реже – C. Перенос метильных групп на двойные связи ненасыщ. жирных к-т микроорганизмов приводит к образованию к-т с разветвленной цепью или содержащих циклопропановые кольца. В результате метилирования нек-рых биологически активных соед. (напр., гистамина, никотинамида) образуются продукты, выводимые из организма. В белках метилированию могут подвергаться аминогруппы остатков лизина и аргинина. Метилирование пуриновых и пиримидиновых оснований, а также рибозных колец – самая распространенная модификация нуклеиновых к-т, особенно транспортных РНК. В полисахаридах А. может, напр., метилировать атом O в положении 6 остатков D-глюкозы.

При элиминировании метильной группы А. превращается в S-аденозил-L-гомоцистеин, к-рый гидролизуется до аденозина и гомоцистеина $HSCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$. Последний м. б. в организме метилирован при участии N^5-метилтетрагидрофолиевой к-ты с образованием метионина, к-рый вновь может включаться в состав А. Известны и другие пути метаболизма S-аденозил-L-гомоцистеина: у млекопитающих – расщепление с образованием гомосерина, аденина и 5-метилтиорибозо-1-фосфата, у микроорганизмов – дезаминирование аденозинового или гомоцистеинового фрагментов молекулы, а также отщепление аденина.

А. служит также донором аминопропильных фрагментов при биосинтезе аминов – спермина $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_4NH(CH_2)_3NH_2$ и спермидина $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_4NH_2$, а также донором аминогруппы при синтезе биотина. Установлена регуляторная ф-ция А. для нек-рых ферментов: воздействие А. на одну из субъединиц фермента (напр., в результате переноса аденозильного остатка) меняет сродство к субстрату у другой.

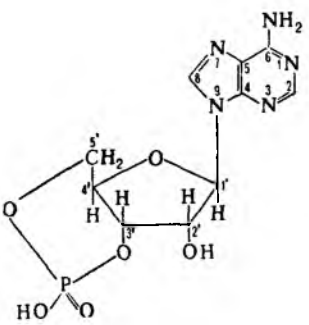
Синтез А. в организме осуществляется замещением фосфорной компоненты АТФ L-метионином с отщеплением пирофосфорной и ортофосфорной к-т. Р-ция катализируется метионин-аденозилтрансферазой. Таким же образом осуществляют препаративный синтез А.

Лит.: Lombardini J. B., Talalay P., «Advances in Enzyme Regulation», 1971, v. 9, p. 349–84; Cantoni G. L., «Annual Review of Biochemistry», 1975, v. 44, p. 435–51; Usdin E., *Biochemistry of S-adenosylomethionine and related compounds*, L., 1982. *Н. В. Гуляева.*

АДЕНОЗИ́Н, см. *Нуклеозиды.*

АДЕНОЗИНМОНОФОСФА́Т ЦИКЛИ́ЧЕСКИЙ (аденозин-3′,5′-циклофосфат; 3′,5′-АМФ; цАМФ), мол. м. 329,22; бесцв. кристаллы; $[\alpha]_D^{20}$ – 51°; соли Na, K и аммония хорошо раств. в воде, соли Ag и двухвалентных металлов в воде практически не растворяются.

Конфигурация остатка рибозы в цАМФ – $C_{3'}$-*эндо*-$C_{4'}$-*экзо*. Циклофосфатное кольцо, конденсированное с рибозным циклом, имеет конформацию кресла. Кристаллич. ячейка состоит из двух молекул, в одной из к-рых адениновое основание расположено в *син*-, а в другой – в *анти*-конформации относительно рибозного кольца. Последняя конформация характерна также для молекул в р-ре.



цАМФ – вторичный мессенджер, т. е. осуществляет ф-ции внутриклеточного посредника в действии первичных мессенджеров – ряда гормонов и медиаторов (передатчиков) нервного возбуждения. Участвует также в регуляции обмена углеводов и липидов, клеточного роста, мембраниого транспорта и др. В бактериальных клетках цАМФ, взаимодействуя со специфич. рецепторным белком, вызывает в нем конформационные изменения, в результате чего белок приобретает способность связываться с клеточной ДНК и регулировать активность генов. В клетках высших организмов цАМФ активирует фермент протеинкиназу, к-рый катализирует перенос остатка фосфорной к-ты с АТФ на белок. Активация заключается в связывании цАМФ с регуляторной субъединицей фермента, в результате чего освобождается активная каталитич. субъединица, к-рая и осуществляет р-цию. Протеинкиназа может катализировать фосфорилирование нек-рых ферментов, а также ряда регуляторных и структурных белков, что приводит к изменению их св-в. Так, фермент киназа фосфорилазы *b* фосфорилируется с образованием активной формы, к-рая сама в свою очередь катализирует фосфорилирование др. фермента – фосфорилазы *b*. Последняя ускоряет распад гликогена в организме.

цАМФ оказывает влияние и на дефосфорилирование белков, к-рое осуществляется под действием протеинфосфатаз. Так, протеинкиназа фосфорилирует один из белков, в результате чего он приобретает св-ва ингибировать фосфатазу1 – фермент, катализирующий дефосфорилирование. Метаболизм цАМФ осуществляют два фермента – *аденилатциклаза*, катализирующая синтез цАМФ из АТФ, и фосфодиэстераза цАМФ, к-рая катализирует гидролиз цАМФ по 3′-фосфоэфирной связи с образованием 5′-аденозинмонофосфата.

А. ц. открыт Э. Сазерлендом в 1957. Его получают циклизацией 5′-аденозинмонофосфата под действием N, N′-дициклогексилкарбодиимида.

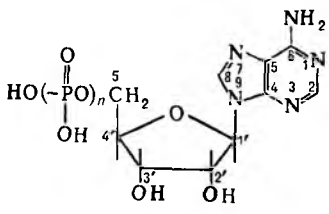
Лит.: Васильев В. Ю., Гуляев Н. Н., Северин Е. С., «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1975, т. 20, № 3, с. 306–22; Ткачук В. А., «Укр. биохим. ж.», 1981, т. 53, № 2, с. 5–27; Sharma R. K., «Progress in Nucleic Acids Research and Molecular Biology», 1982, v. 27, p. 233–88. *Е. С. Северин, В. Л. Тунщкая.*

АДЕНОЗИНТРИФОСФАТАЗЫ (АТФ-фосфогидролазы, АТФазы), ферменты класса гидролаз, катализирующие гидролиз АТФ с отщеплением от молекулы концевого остатка фосфорной к-ты и образованием аденозиндифосфата (АДФ). Мол. массы, субъединичный состав, строение активных центров и механизм действия А. из разл. источников существенно различаются. Аденозинтрифосфатазной активностью обладают мн. индивидуальные ферменты, а также комплексы, состоящие из неск. ферментов. В большинстве случаев А. активируются ионами Mg^{2+} и Ca^{2+}, в нек-рых – K^+ и Na^+. К А. относят также ферменты АТФ-синтетазы, катализирующие наравне с синтезом АТФ его гидролиз.

А. содержатся в животных, растениях и микроорганизмах. Многие А. связаны с мембранами клеток и клеточных органелл (транспортные А., АТФ-синтетазы митохондрий, хлоропластов и микроорганизмов). Функционирование таких А. сопряжено с переносом в-в через мембраны. Ингибиторы А. митохондрий – оловооорг. соед., ионы N_3^-, нек-рые антибиотики (напр., ауромицин); Na^+- и K^+-зависимых А. клеточных мембран – уабаин, или строфантин G; А. миозина – реагенты, образующие с меркаптогруппой тиоляты (напр., соли тяжелых металлов).

Лит.: Молекулярная биология, пер. с англ., М., 1963, с. 49–61; Клотц И. М., Энергетика биохимических реакций, пер. с англ., М., 1970. *А. Д. Виноградов.*

АДЕНОЗИНФО́СФОРНЫЕ КИСЛО́ТЫ (адениновые рибонуклеотиды), производные аденозина, содержащие остатки ортофосфорной или полифосфорных к-т в разл. положениях рибозного кольца. Большинство А. к. имеют важное биол. значение; особое место занимают аденозин-5′-фосфорные к-ты (см. ф-лу) – моно-, ди- и трифосфорные (*n* – соотв. 1, 2, 3), обозначаемые АМФ, АДФ, АТФ (см. табл.). К аденозин-5′-фосфорным относятся также менее изученные к-ты с $n = 4$ и 5. Среди продуктов метаболизма нек-рых коферментов обнаружены аденозин-2′,5′- и аденозин-3′,5′-дифосфорные к-ты.



К А. к. относятся также *аденозинмонофосфат циклический* и диаденозинтетрафосфорная к-та, играющие регуляторную роль в обмене в-в. При щелочном гидролизе РНК образуется смесь аденозин-2′- и аденозин-3′-монофосфорных к-т.

Аденозин-5′-фосфорные к-ты имеют характерный оптич. спектр с максимумом в области 260 нм и минимумом при 230 нм. Это к-ты средней силы ($pK'_a \sim 1$).

ХАРАКТЕРИСТИКИ АДЕНОЗИН-5′-ФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

Показатель	АМФ	АДФ	АТФ
Мол. м.	347,23	427,22	507,21
Т. пл., °С	196–200	215*	143–145 (с разл.)**
$[\alpha]_D$	−41,78 (50 °С)	−25,7° (25 °С)	−26,7° (22 °С)
$\varepsilon_{259} \cdot 10^{-3}$ при pH 2	15,1	15,0	14,7
pK'_a (аденин)	3,7	3,9	4,0
pK'_a (к-та)	6,05	6,27	6,48

* Для моноакридиновой соли. ** Для моноатриевой соли.

Они хорошо раств. в воде, плохо – в спирте, не раств. в большинстве орг. р-рителей. Соли щелочных металлов также раств. в воде (в отличие от солей тяжелых металлов). У АТФ средняя бариевая соль (Ba_2АТФ) не раств. в воде, но раств. кислая.

В водных р-рах АДФ и АТФ неустойчивы. При 0 °С АТФ стабильна в воде всего неск. часов. При кипячении в течение 10 мин в кислом р-ре АДФ и АТФ полностью расщепляются до АМФ и H_3PO_4. Эта р-ция иногда используется для определения «лабильного фосфата». В разб. р-ре щелочи АТФ гидролизуется до АМФ и пирофосфорной к-ты $H_4P_2O_7$. При длит. кипячении АМФ в щелочной или кислой среде образуются рибоза, аденин и фосфорная кислота.

Своб. энергия (ΔG^0) гидролиза АТФ, идущего с отщеплением концевого (терминального) остатка H_3PO_4, в стандартных условиях равна −30,5 кДж/моль при pH 7,0. Близкая величина найдена для гидролиза АТФ с отщеплением $H_4P_2O_7$. Абс. величина ΔG^0 гидролиза АМФ значительно ниже (−12,6 кДж/моль).

Хим. св-ва аденозин-5′-фосфорных к-т определяются также функц. группами остатка аденозина. Так, для А. к. характерно дезаминирование под действием HNO_2, приводящее к инозиновым производным. А. к. ацилируются по NH_2- и ОН-группам. При галогенировании (обычно бромировании) замещается атом Н в положении 8. Окисление АТФ и АДФ периодатом превращает их в диальдегид, образующийся в результате окислит. расщепления связи между атомами С в положениях 2′ и 3′. Алкилируются А. к. обычно в положение 1 и по аминогруппе. Так, при действии 3-меркаптопропионовой к-ты и формальдегида атом Н в группе NH_2 замещается на группировку $CH_2SCH_2CH_2COOH$. N^6-Карбоксиметильное производное АТФ получают перегруппировкой N^1-карбоксиметил-АТФ, получающейся при р-ции АТФ с иодуксусной к-той. С помощью этиленоксида получают N^1-гидроксиэтильные производные А. к. При взаимод. А. к. с хлоруксусным альдегидом по атому N в положении 1 алкилирование сопровождается циклизацией по аминогруппе с образованием трициклич. соед. – производного этеноаденозина; эти в-ва используют в кач-ве флуоресцентных меток при структурно-функциональном исследовании белков и нуклеиновых к-т.

Хим. модификация прир. А. к. используется для изучения механизма ферментативных р-ций. Модификация позволяет применять эти соед. в кач-ве ингибиторов, для образования ковалентных связей при изучении молекулярного окружения в точках связывания А. к. (так, 2′,3′-диальдегидные производные образуют в активном центре ферментов альдиминные связи), для регистрации конформац. переходов в ферментах в ходе р-ции, напр. с помощью флуоресцентных или спиновых меток. Производные А. к. используют также для синтеза биоспецифич. адсорбентов, применяемых при выделении индивидуальных ферментов с помощью аффинной хроматографии, что имеет большое практич. значение в биотехнологии.

АТФ впервые была выделена из мышц в 1929 К. Ломаном; хим. синтез осуществлен А. Тоддом (1948) путем фосфорилирования АМФ и АДФ с помощью дибензилхлорфосфата. Выделяют АТФ из скелетных мышц или дрожжей. АМФ и АДФ получают гидролизом АТФ, а АМФ также ферментативным фосфорилированием аденозина.

Для количеств. определения АМФ, АДФ и АТФ в живых организмах используют разл. виды хроматографии, ЯМР-спектроскопию и ферментативные р-ции. Наиб. чувствит. метод – люминесцентный люциферин-люциферазный, в к-ром используется выделяемая из светляков люцифераза, катализирующая в присут. АТФ образование из люциферина люминесцирующего соединения. Метод позволяет определять АТФ в концентрации до 10^{-13} М.

В живых организмах АТФ, АДФ и АМФ присутствуют в связанном с белками состоянии и в виде комплексов с ионами Mg^{2+} и Ca^{2+}. Скелетные мышцы млекопитающих содержат АТФ до 4 г/кг. У человека скорость обмена АТФ составляет ок. 50 кг в сут. Такая интенсивность обмена объясняется тем, что этот нуклеотид занимает центр. место в энергетике живых организмов. Сокращение мышц, биосинтез белков и нуклеиновых к-т, многие др. процессы, идущие с увеличением своб. энергии, сопряжены с гидролизом АТФ. Часть из них проходит с отщеплением от АТФ H_3PO_4, другая – $H_4P_2O_7$. В живой клетке ΔG гидролиза АТФ составляет −50 кДж/моль. Сравнительно высокая абс. величина ΔG^0 гидролиза двух ангидридных связей

в АТФ (макроэргич. связи) обусловливает уникальное положение АТФ в метаболизме.

Исходный субстрат в биосинтезе АМФ – инозиновая к-та. АМФ, образующаяся также при пирофосфатном расщеплении АТФ, фосфорилируется в организме до АДФ при участии аденилаткиназы. Фосфорилирование АДФ, приводящее к снитезу АТФ в живых организмах, происходит при сопряжении этой р-ции с окислит.-восстановит. р-циями. Различают три типа сопряжения: в гликолизе (локализован в водной фазе клетки, в цитоплазме), при окислит. фосфорилировании и фотофосфорилировании в т. наз. сопрягающих мембранах субклеточных частиц (митохондрий и хлоропластов) и бактерий.

Для сопряжения биохим. р-ций необходимо наличие общего для этих р-ций промежут. соединения (интермедиата). Так, в гликолизе окисление 3-фосфоглицеральдегида до фосфоглицериновой к-ты идет через стадию образования 1,3-дифосфоглицериновой к-ты, являющейся таким «макроэргич. интермедиатом». Ферментативная р-ция этого интермедиата с АДФ приводит к синтезу АТФ. Механизм сопряжения между фосфорилированием АДФ и электронным транспортом в сопрягающих мембраиах установлен в 1960-х гг. П. Митчеллом. Было показано, что сопряжение осуществляется через посредство электрохим. потенциала ионов H^+. Особенность электрон-транспортных систем сопрягающих мембран – способность переносить H^+ через мембрану. В то же время ферментативный комплекс, катализирующий синтез АТФ,– АТФ-синтетаза, может использовать энергию этого потенциала. Молекулярный механизм трансмембранного транспорта H^+ при окислительном фосфорилировании и фотофосфорилировании пока не выяснен. См. также *Гликолиз*, *Окислительное фосфорилирование.*

В высших организмах присутствует белковый комплекс, осуществляющий специфич. перенос через биол. мембраны АТФ в обмен на АДФ (транслоказа адениновых нуклеотидов) и являющийся первым хорошо изученным белком-переносчиком. Особая роль аденозин-5′-фосфорных к-т в биоэнергетике обусловливает то, что эти соед. являются также аллостерич. регуляторами ряда ключевых ферментов.

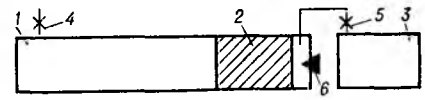
АМФ применяется в медицине при мышечной дистрофии, стенокардии и спазмах сосудов (мышечно-адениловый препарат). С той же целью иногда используют АТФ.

Лит.: Микельсон А. М., Химия нуклеозидов и нуклеотидов, пер. с англ., М., 1966; Мецлер Д. Э., Биохимия, пер. с англ., т. 1, М., 1980. *К. Ф. Шольц.*

АДИАБАТИ́ЧЕСКОГО СЖА́ТИЯ МЕ́ТОД (метод импульсного сжатия), используют для осуществления и исследования хим. р-ций в газовой фазе при высоких давлениях и т-рах. Основан на том, что при сжатии газа в цилиндре свободно летящим поршнем со скоростью порядка 10–20 м/с теплопередача к стенкам цилиндра не успевает происходить, и газ адиабатически нагревается. В случае идеальиого газа давление p и т-ра T изменяются при этом в соответствии с ур-ниями Пуассона: $p = p_0\varepsilon^\gamma$ и $T = T_0\varepsilon^{\gamma-1}$, где p_0 и T_0 – начальные значения давления и т-ры, ε – геом. степень сжатия, определяемая как отношение начального объема, занимаемого газом, к его текущему значению, $\gamma = C_p/C_v$ – т. наз. показатель адиабаты.

При использовании А. с. м. может быть достигнуто такое сочетание давлений и т-р, какого не удается получить др. методами. Напр., для Xe, сжатие к-рого до 10 МПа описывается ур-нием Пуассона лучше, чем сжатие др. газов, достигнуты давления до 700 МПа и т-ры до 10^4 К. При $p > 10$ МПа необходимо учитывать реальные св-ва газа, т. к. значения p и T, достигаемые при данном ε, превышают рассчитываемые по ур-нням Пуассона. В этом случае расчет адиабатич. сжатия возможен численным интегрированием ур-ния для внутр. энергии после подстановки в него вириального ур-ния состояния (прн этом необходимо учитывать температурные зависимости теплоемкости газа и вириальных коэф.).

Лаб. установка для исследования газофазных р-ций (см. рис.) состоит из цилиндра *1*, своб. объем к-рого заполняют смесью реагентов с газом-разбавителем (обычно одно- или двухатомным; разбавление необходимо для достижения высоких т-р, возможного лишь при $\gamma \geqslant 1{,}25$). Затем закрывают клапан *4*, заполняют ресивер *3* толкающим газом до давления 1–10 МПа и открывают клапан *5*. Толкающий газ разгоняет поршень *2*, сжимающий смесь реагентов. В точке, соответствующей максимальному для данного опыта значению ε, поршень останавливается и отбрасывается сжатой в цилиндре газовой смесью. В этот момент открывается клапан *6* и толкающий газ выходит в атмосферу; этим обеспечивается однократность цикла сжатие – расширение газовой смеси. Плотность смеси при сжатии (соотв. концентрации реагентов) возрастает в ε раз по сравнению с ее начальным значением.



Принципиальная схема одноимпульсной установки для исследования газофазных р-ций: *1* – цилиндр; *2* – поршень; *3* – ресивер; *4* – клапаи для впуска реагентов и отбора проб; *5* – запирающий клапан; *6* – инерционный клапан.

Эксперим. данные представляют в виде зависимости выхода продукта (степени превращения) от макс. степени сжатия. Кроме того, м. б. получена зависимость состава газовой смеси от времени непосредственно в цикле сжатие – расширение. Поскольку хим. процесс происходит в условиях одновременного изменения т-ры, давления и объема, для определения кинетич. параметров р-ции решают совместно при помощи ЭВМ ур-ния движения поршня, хим. кинетики и состояния газа (приближенные методы «ручного расчета» возможны лишь в нек-рых простых случаях). Благодаря использованию А. с. м. достигается строгая однородность реакц. пространства по всем параметрам, исключается влияние стенок реактора на процесс и создается возможность исследования механизма мономолекулярных р-ций в таких условиях, когда константа скоростн не зависит от давления.

Технол. реактор, перспективный для крупнотоннажных произ-в, отличается от лаб. установки. К поршню, совершающему незатухающие колебания, энергия подводится от предварительно компримированной смеси реагентов с газом-разбавителем. Кроме того, цилиндр установки снабжен впускным и выпускным клапанами для замены прореагировавшего газа свежим сырьем. Для малотоннажных произ-в разработан реактор, представляющий собой устройство с кривошипно-шатунным механизмом, приводимым в движение электродвигателем; степень сжатия в цилиндре реактора достигает 25–35 МПа (в компрессоре 2–5).

Перспективность применения А. с. м. в хим. технологии обусловлена возможностями: а) совмещения в одном аппарате нагревателя и реактора (при сжатии газовой смеси), а также закалочного устройства (при ее расширении); б) достижения бо́льшей, чем при использовании др. методов, производительности в расчете на единицу реакц. объема; в) работы при относительно низкой т-ре (< 400 °C) стенок рабочих цилиндров, что исключает их высокотемпературную коррозию.

С применением А. с. м. исследованы кинетика и механизм ряда р-ций (напр., разложение N_2O, пиролиз низших углеводородов и их фторпроизводных), осуществлены р-ции фиксации атмосферного азота его прямым окислением и др. Метод м. б. использован для определения периода индукции при воспламенении горючих смесей, исследования физ. св-в плотных газов при высоких т-рах, создания импульсных источников света, получения высокоэнтальпийных газовых струй.

Впервые А. с. м. применен в химии Ю. Б. Харитоном в 1939.

Лит.: Импульсное сжатие газов в химии и технологии, М., 1982.
Ю. А. Колбановский.

АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ в квантовой химии, метод анализа молекулярных систем, заключающийся в том, что в системе выделяют и раздельно описывают две или неск. подсистем, для к-рых характерные времена изменения состояния сильно различаются. Предполагается, что медленное изменение состояния одной из подсистем не влияет на состояние другой, для к-рой характерное время его изменения существенно меньше. Наиб. важные применения А. п. связаны с разделением в ур-нии Шрёдингера для молекулы или кристалла переменных r и R, описывающих состояния соотв. электронов и ядер. Разница в характерных временах изменения состояния электронной и ядерной подсистем при их взаимод. обусловлена существенным (в тысячи раз) различием масс ядер и электронов.

В рамках А. п. считается, что электроны молекулы, рассматриваемые в поле фиксированных в своих мгновенных положениях ядер, могут находиться в иеск. состояниях, каждому из к-рых отвечает энергия $E_n(R)$, где n – номер состояния. Ядра же иаходятся в создаваемом электронами поле, усреднеиием по всем положениям электронов и имеющем потенциал $E_n(R)$. Ф-ции $E_n(R)$ представляют собой многомерные *поверхности потенциальной энергии* (в случае двухатомных молекул – потенциальные кривые), что позволяет связать их минимумы с равновесными геом. конфигурациями ядер и описывать молекулярную структуру с помощью таких понятий, как длины связей, валентные углы и т.п.; седловые точки на пов-сти потенциальной энергии соответствуют переходным состояниям (см. *Активированного комплекса теория*).

В n-м состоянии система электронов описывается электронной волновой ф-цией $\Phi_n(r, R)$, к-рая зависит от координат R как от параметров. Эта ф-ция и энергия $E_n(R)$ определяются решением т. наз. электронного ур-ния Шрёдингера

$$H_e\Phi_n(r, R) = E_n(R)\Phi_n(r, R),$$

где H_e – электронный гамильтониан. Существует неск. типов А. п., различающихся выбором формы H_e, но во всех случаях H_e отличается от гамильтониана молекулы как целого учетом действия на ф-цию $\Phi_n(r, R)$ оператора кинетич. энергии ядер T и способом разделения переменных, описывающих движение центра масс молекулы и вращение ее как целого. В простейшем случае действием T на $\Phi_n(r, R)$ пренебрегают (приближение Борна–Оппенгеймера). Массы ядер в этом случае ие входят в выражение для H_e, что позволяет объяснить в рамках А. п. хим. эквивалентность изотопов и изотопные эффекты, поскольку изотопы различаются только массами ядер.

При фиксированном электронном состоянии подсистема ядер описывается ядерной волновой ф-цией $\chi_{nm}(R)$, где n и m – номера соотв. электронного и ядерного состояний. Ядерное ур-ние Шрёдингера определяет $\chi_{nm}(R)$ и энергетич. уровни молекулы E_{nm}:

$$(T + E_n)\chi_{nm} = E_{nm}\chi_{nm}.$$

Волиовая ф-ция молекулы как целого в рамках А. п. есть произведение $\Phi_n\chi_{nm}$. Энергетич. уровни E_{nm} с разными зиачениями m образуют набор колебательно-вращат. состояний молекулы, отвечающих данному электронному состоянию.

Для перехода от волновой ф-ции, найденной в А. п., к точным волиовым ф-циям молекулы необходимо учитывать согласованность электронных, колебат. и вращат. движений молекулы с помощью т. наз. неадиабатических поправок. Надежность А. п. и соответственно величины этих поправок определяются соотношением характерных времен t_e и t_N изменения состояний электронной и ядерной подсистем.

Примененне А. п. правомерно, еслн так называемый параметр Месси $\xi = t_N/t_e \gg 1$. Значение t_e оценивают обычно по энергии ΔE_e квантовых переходов с изменением электронного состояния молекулы: $t_e = \hbar/\Delta E_e$, где $\hbar$ – постоянная Планка. Применение аналогичного соотношения для оценки t_N показывает, что при равновесных конфигурациях ядер А. п., как правило, хорошо выполняется, т. к. энергии электронных переходов в 10–10000 раз больше энергий переходов с изменением лишь колебательно-вращат. состояния. В этом случае неадиабатич. поправки малы по сравнению с характерными для хим. процессов энергиями. При рассмотрении реакц. способности t_N часто оценивают как отношение расстояния между частицами, на к-ром заметно меняется электронная энергия, к скорости движения ядра (или группы ядер). Поэтому при изучении процессов, характеризуемых большими скоростями движения ядер, неадиабатич. эффекты существенны. Их необходимо учитывать при анализе вырожденных или почти вырожденных электронных состояний, когда становятся важны электронно-колебат. взаимодействия.

А. п. лежит в основе практически всех представлений совр. теоретич. химии о строении молекул, хим. связи, реакц. способности, диамике элементарного акта хим. р-ции, природе фотохим. процессов. В рамках А. п. сформированы осн. понятия и методы интерпретации эксперим. данных в молекулярной спектроскопии, электронографии, рентгенографии и др. областях структурной химии.

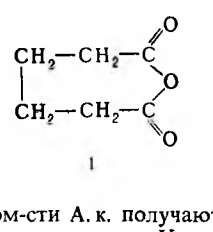
Лит.: Давыдов А. С., Квантовая механика, М., 1963; Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е., Кинетика и механизм газофазных реакций, М., 1975; Браун П. А., Киселев А. А., Введение в теорию молекулярных спектров, Л., 1983.

В. И. Пупышев.

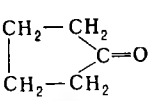
АДИПИНОВАЯ КИСЛОТА (1,4-бутандикарбоновая к-та) $HOOC(CH_2)_4COOH$, мол. м. 146,14; бесцв. кристаллы; т. пл. 153 °С, т. кип. 265 °С/100 мм рт. ст.; легко возгоняется; d_4^{18} 1,344; т. разл. 210–240 °С; η (МПа·с) 4,54 (160 °С), 2,64 (193 °С); μ $13{,}47\cdot10^{-30}$ Кл·м; $\Delta H^0_{сгор}$ – 2800 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 16,7 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 18,7 кДж/моль; K_1 $3{,}70\cdot10^{-5}$, K_2 $5{,}3\cdot10^{-6}$ (25 °С). Р-римость в воде (г на 100 г): 1,44 (15 °С), 5,12 (40 °С), 34,1 (70 °С). Раств. в этаноле, в эфире – ограниченно.

А. к. обладает всеми хим. св-вами, характерными для *карбоновых кислот*. Образует соли, большинство из к-рых раств. в воде. Легко этерифицируется в моно- и диэфиры. С гликолями образует полиэфиры. Соли и эфиры А. к. наз. адипинатами (см. табл.). При взаимод. с NH_3 и аминами А. к. дает аммонийные соли, к-рые при дегидратации превращ. в адипамиды. С диаминами А. к. образует полиамиды, с NH_3 в присут. катализатора при 300–400 °С – *адиподинитрил*.

При нагр. А. к. с уксусным ангидридом образуется линейный полиангидрид $HO[—CO(CH_2)_4COO—]_nH$, перегонкой к-рого при 210 °С получается нестойкий циклич. ангидрид (ф-ла I), переходящий при 100 °С опять в полимер. Выше 225 °С А. к. циклизуется в циклопентанон (II), к-рый легче получается пиролизом адипината Са.



I

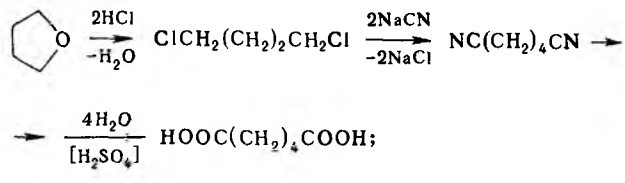


II

В пром-сти А. к. получают гл. обр. двухстадийным окислением циклогексана. На первой стадии (жидкофазное окисление воздухом при 142–145 °С и 0,7 МПа) получают смесь циклогексанона и циклогексанола, разделяемую ректификацией. Циклогексанон используют для произ-ва капролактама. Циклогексанол окисляют 40–60%-ной HNO_3 при 55 °С (кат. $—NH_4VO_3$); выход А. к. 95%.

А. к. можно получить также: а) окислением циклогексана 50–70%-ной HNO_3 при 100–200 °С и 0,2–1,96 МПа или N_2O_4 при 50 °С; б) окислением циклогексена озоном или HNO_3; в) из ТГФ по схеме:

36 АДИПОДИНИТРИЛ



г) карбонилированием ТГФ в ангидрид А. к., из к-рого действием H_2O получают к-ту.

А. к.– сырье в произ-ве полигексаметиленадипинамида (~ 90% производимой к-ты), ее эфиров, полиуретанов; пищ. добавка (придает кислый вкус, в частности в произ-ве безалкогольных напитков).

СВОЙСТВА ЭФИРОВ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ $ROCO(CH_2)_4COOR'$

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}
Метиладипинат (R = CH_3, R' = H)	3	160/12	—	—
Диметиладипинат (R = R' = CH_3)	8,5	110/2	1,0625	1,4284
Этиладипинат (R = C_2H_5, R' = H)	28–29	169–170/17	1,081	1,4384
Диэтиладипинат (R = R' = C_2H_5)	–21,4	127/13	1,0261	1,4272
Дибутиладипинат (R = R' = C_4H_9)	–37,5	145/4	0,9652	1,4369
Ди(2-этилгексил)адипинат [R = R' = $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2$]	–70	214/5	0,927	1,447
Диизопропиладипинат [R = R' = $(CH_3)_2CH$]	—	136/14	—	—
Диаллиладипинат (R = R' = CH_2=CH—CH_2)	–33	125–137/3–4	1,0235–1,0250	1,4532–1,4554

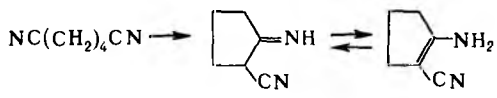
Метиладипинат применяют для электрохим. синтеза диметилсебацината. Диаллиладипинат – отвердитель полиэфирных смол. Этиладипинат – добавка к этилированному бензину для повышения октанового числа.

Мировое произ-во А. к. ~ 1 млн. т/год (1980).

Лит.: Фрейдлин Г. Н., Алифатические дикарбоновые кислоты, М., 1978; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 1, N.Y., 1978, p. 510–31. *Ю. Л. Москович.*

АДИПОДИНИТРИ́Л (*1,6-гександинитрил*, 1,4-дицианобутан) $NC(CH_2)_4CN$, мол. м. 108, 14; бесцв. маслянистая жидкость; т. затв. 3,5 °С, т. кип. 295 °С, 156 °С/10 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,9620, n_D^{20} 1,4385; η 7,22 МПа·с (20 °С); γ 46 мН/м (20 °С); ур-ние температурной зависимости давления паров (мм рт. ст.) в интервале 313–573 К: $p = 8{,}8853–3387{,}5/T$; μ 1,25 × × 10^{-29} Кл·м при 25 °С: ε 32,45 (25 °С); $p_{крит}$ 2,8 МПа, $t_{крит}$ 507 °С; C_p 2,04 кДж/(кг·К) при 20–207 °С; $\Delta H_{об}^0$ –159,5 кДж/моль, $\Delta H_{пл}^0$ 23,03 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 76,13 кДж/моль, $\Delta H_{сгор}^0$ 4,37 МДж/моль. Хорошо раств. в спиртах, ацетоне, бензоле, хлороформе; р-римость в воде 5,7% (20 °С); растворяет хлорсиланы, полиакрилонитрил, поливинилхлорид и др.

По хим. св-вам А.– типичный *нитрил*, напр. гидролизуется до адиподиамида $H_2NCO(CH_2)_4CONH_2$ и адипиновой к-ты, при алкоголизе образует замещенные амиды и эфиры; в присут. оснований циклизуется с образованием 1-циано-2-амино-1-циклопентена (р-ция Торпа – Циглера):



Важная пром. р-ция А.– каталитич. гидрирование до *гексаметилендиамина*.

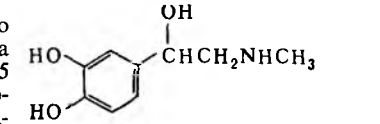
В пром-сти А. получают: 1) осн. способ – аммонолиз адипиновой к-ты при 300–400 °С (кат.– H_3PO_4, соед. бора, ванадаты или вольфраматы аммония); выход 95%; 2) хлорированием бутадиена при 160–250 °С; образующаяся смесь дихлорбутенов, реагируя с водным р-ром NaCN в присут. CuCl, превращ. в изомерные 1,4-дицианобутены, к-рые гидрируются на палладиевом катализаторе; выход ок. 95%; 3) *присоединением* к бутадиену HCN при 100–300 °С, в ряде случаев – под давлением (кат.– комплексные соед. Ni); 4) электрохим. гидродимеризацией акрилонитрила. Процесс в гомогенной среде проводят в конц. водном р-ре соли Макки (метилтриэтиламмоний-*п*-толуолсульфонат) в электролизере с диафрагмой (выход 92–95%); в гетерог. среде – в бездиафрагменном электролизере, электролит – эмульсия акрилонитрила в водном р-ре K_3PO_4 (выход 88–90%).

А. используют гл. обр. для получения *гексаметилендиамина*, а также для пластификации эфиров целлюлозы. Мировое произ-во более 1 млн. т/год (1982).

Для А. т. всп. 159 °С, т. воспл. 170 °С, т. самовоспл. 550 °С, КПВ 1,7–5,0%. А. легко всасывается через неповрежденную кожу; ПДК 20 мг/м³, в воде водоемов – 0,1 мг/л.

Лит.: Томилов А. П., Смирнов С. К., Адиподинитрил и гексаметилендиамин, М., 1974; Зильберман Е. Н., Реакции нитрилов, М., 1972; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 15, p. 897–901, N.Y., 1981. *С. К. Смирнов.*

АДРЕНАЛИ́Н (от новолат. adrenalis – надпочечный) [1-(3,4-дигидроксифенил)-2-метиламиноэтанол, эпинефрин], мол. м. 183,21; бесцв. кристаллы. Для L-изомера т. пл. 212 °С, для рацемата 204 °С (оба в-ва плавятся с разл.). Для L-изомера при 20 °С $[\alpha]_D$ –51° (концентрация 2 г в 100 мл 5 н. HCl). А. хорошо раств. в горячей воде, плохо – в холодной, не раств. в большинстве орг. р-рителей. Вступает в р-ции, характерные для пирокатехинов, напр. окисляется до производных *о*-хинона, с $FeCl_3$ образует продукты зелёного цвета.



L-А.– гормон мозгового слоя надпочечников человека и животных (D-изомер в 15 раз менее активен). Взаимодействуя с адренорецепторами, вызывает сужение мелких кровеносных сосудов, повышение артериального давления, усиление работы сердца, расслабление мускулатуры бронхов и кишечника. Связываясь со специфич. рецепторами гликогенсодержащих клеток, стимулирует фермент аденилатциклазу, ответственный за синтез циклич. аденозинмонофосфата. Последний в свою очередь активирует каскад ферментативных р-ций, приводящих, в частности, к расщеплению гликогена и повышению содержания глюкозы в крови. А. стимулирует также распад триглицеридов (жиров) в тканях и усиливает катаболич. процессы. При эмоциональных переживаниях, особенно в стрессовых ситуациях, усиленной мышечной работе, охлаждении, понижении уровня сахара содержание А. в крови резко возрастает, что обеспечивает адаптацию организма к новым условиям.

Биосинтез А. осуществляется из фенилаланина:

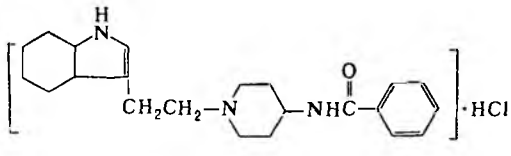
$$C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow n\text{-}HOC_6H_4CH_2CH(NH_2)COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow n,м\text{-}(HO)_2C_6H_3CH_2CH(NH_2)COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow n,м\text{-}(HO)_2C_6H_3CH_2CH_2NH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow n,м\text{-}(HO)_2C_6H_3CH(OH)CH_2NH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow n,м\text{-}(HO)_2C_6H_3CH(OH)CH_2NHCH_3.$$

А. выделяют из надпочечников крупных животных или синтезируют, напр. взаимод. пирокатехина с хлоруксусной к-той. В виде гидрохлорида или гидротартрата он применяется в медицине.

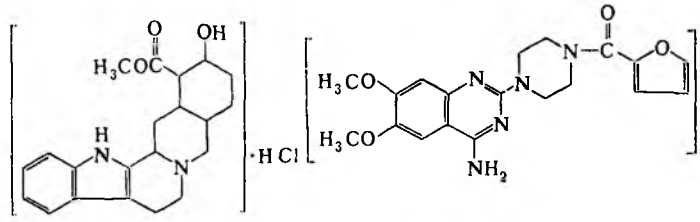
Лит.: Адреналин и норадреналин, М., 1964; Матлина Э. Ш., Меньшиков В. В., Клиническая биохимия катехоламинов, М., 1967; Утевский А. М., Расин М. С., «Успехи совр. биологии», 1972, т. 73, в. 3, с. 323–41; Frontiers in catecholamine research, ed. by E. Usdin, S. Snyder, N. Y., [1973]. *Н. Н. Чернов.*

АДРЕНОБЛОКИРУЮЩИЕ СРЕ́ДСТВА (адренолитич. ср-ва), лек. в-ва, блокирующие рецепторы, чувствительные к норадреналину и адреналину (адренорецепторы). В зависимости от того, на какие рецепторы (α или β) оказывают преобладающее влияние А. с., их делят на три группы.

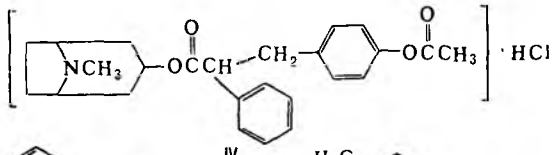
α-А. с. расширяют сосуды, увеличивают перифериф. кровоток и снижают артериальное давление. К ним относятся индорамин (I), иохимбин (II), празозин (III), тропафен (IV), феноксибензамин (V), *фентоламин* (VI). Для α-А. с. характерно присутствие в молекуле третичного атома N. Замена



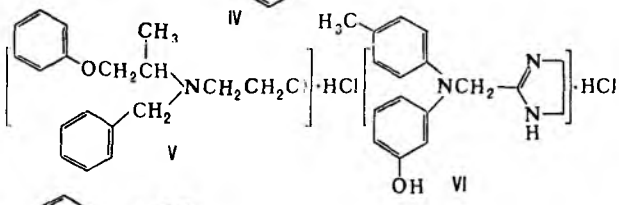
I



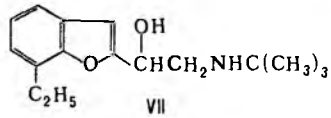
II III



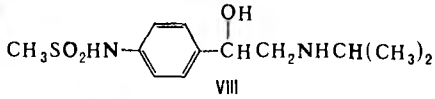
IV



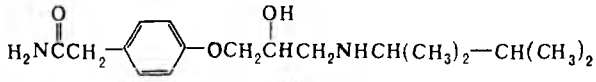
V VI



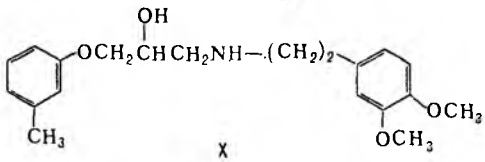
VII



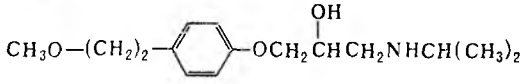
VIII



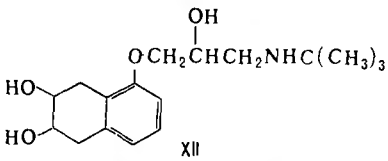
IX



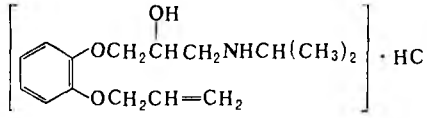
X



XI



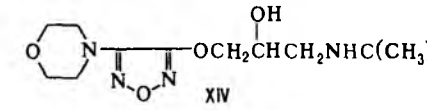
XII



XIII

его на вторичный атом N или на аммониевую группу приводит к утрате α-адреноблокирующей активности. Производные β-галогеналкиламинов образуют с α-адренорецепторами ковалентные связи и блокируют их необратимо. α-А. с. применяют гл. обр. как сосудорасширяющие ср-ва, напр. при лечении облитерирующего эндартериита.

β-А. с. уменьшают силу и частоту сокращения сердца и снижают его автоматизм. Большинство из них относится к производным фенилэтаноламина (напр., *анаприлин*, буфуралол – VII, *соталол* – VIII) и гидроксипропаноламина (атенолол – IX, бевантолол – X, метопролол – XI, надолол – XII, окспренолол – XIII, тимолол – XIV и др.). β-А. с. влияют одновременно на рецепторы разной локализации (в сердце, бронхах, сосудах), однако у иек-рых препаратов более выражено *влияние на сердце* (т. наз. кардиоселективные β-А. с.). Наиб. важная особенность их строения – наличие заместителя в *пара*-положении в ароматич. кольце или замещенного ароматич. кольца, связанного двумя метиленовыми группами с N. Изопропильная и *трет*-бутильная группы в боковой цепи играют важную роль в обеспечении сродства молекулы к рецептору. β-А. с. применяют для лечения стенокардии, гипертонич. болезни и аритмии сердца.



XIV

К α, β-А. с. относится лабеталол, к-рый применяют для купирования гипертензивных кризов и для длит. лечения гипертонич. болезни.

Лит.: Забиров И. Ш., Хаунина Р. А., Фармакология средств, блокирующих адренэргическую медиацию, Фр., 1964; Южаков С. Д., «Хим.-фарм. ж.», 1980, т. 14, № 3, с. 18–33; Barrett A. M., в кн.: Drug design, ed. by E. J. Ariens, v. 3, N. Y.–L., 1972, p. 205; Clark B. J., в кн.: Beta-adrenoceptor blocking agents, ed. by P. R. Saxena, R. P. Forsyth, Amst., 1976.

С. Д. Южаков.

АДРЕНОКОРТИКОТРОПИН (*кортикотропин, адренокортикотропный гормон*, АКТГ), пептидный гормон гипофиза. Первичная структура А. человека:

$H_2N-\overset{1}{Ser}-Tyr-Ser-Met-Glu-His-Phe-Arg-Trp-\overset{10}{Gly}-$
$-Lys-Pro-Val-Gly-Lys-Lys-Arg-Arg-Pro-\overset{20}{Val}-Lys-$
$-Val-Tyr-Pro-Asn-Gly-Ala-Glu-Asp-\overset{30}{Glu}-Ser-Ala-$
$-Glu-Ala-Phe-Pro-Leu-Glu-\overset{39}{Phe}-OH$ (мол. м. ок. 4500; букв. обозначения см. в ст. *Аминокислоты*). Различия в аминокислотной последовательности А. разных видов животных и человека локализуются между 13 и 39 аминокислотными остатками.

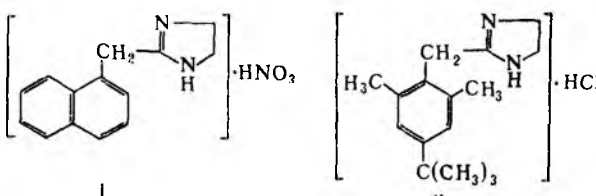
Биол. св-ва А. целиком обусловлены структурой N-концевого участка пептидной цепи: фрагмент 1–24 сохраняет полную биол. активность прир. А., следы её проявляет фрагмент 1–13. Отщепление одного или двух аминокислотных остатков от N-концевого участка А., а также блокирование или замещение N-концевой аминогруппы на др. атом или группировку приводят к значит. понижению активности. Замена Met на α-аминомасляную к-ту или норлейцин не сказывается на биол. св-вах. Получены синтетич. аналоги А., активность к-рых выше, чем у прир. гормона. С-Концевой фрагмент 25–9, наиб. различающийся по структуре у разных видов животных, ответствен за иммунологич. св-ва; отщепление неск. аминокислот от С-концевого участка приводит к значит. снижению антигенных св-в.

Осн. физиол. ф-ция А. – стимуляция биосинтеза и секреции стероидных гормонов корой надпочечников. Механизм действия включает специфич. связывание А. с рецепторами плазматич. мембраны клеток, стимуляцию в плазматич. мембране фермента аденилатциклазы, осуществляющей превращение АТФ в циклич. аденозинмонофосфат. Последний активирует в цитоплазме протеинкиназу, катализирующую серию р-ций фосфорилирования, в результате чего резко увеличивается скорость образования кортикостероидов, а также синтез специфич. белка, необходимого для стимуляции лимитирующей стадии синтеза стероидов – превращения холестерина в прегненолон. А. обладает также

меланоцитостимулирующей активностью, к-рая обусловлена присутствием в его молекуле 13 аминокислотных остатков N-концевого участка, повторяющих последовательность аминокислот в α-меланоцитостимулирующем гормоне. Кроме того, А. активирует липазу жировой ткани и повышает выход своб. жирных к-т из жировых депо в кровь.

А. вырабатывается специализиров. клетками передней доли гипофиза. Вначале синтезируется высокомол. гликозилированный белок-предшественник – проопиомеланокортин. Специфич. ограниченный протеолиз этого белка приводит к образованию А. Секреция А. регулируется гипоталамусом, в к-ром вырабатывается пептид кортиколиберин, стимулирующий выделение А. в кровь. Препараты А. применяют в медицине для предупреждения атрофии надпочечников и стимулирования их функции. *А. А. Булатов.*

АДРЕНОМИМЕТИ́ЧЕСКИЕ СРЕ́ДСТВА (от *адреналин* и греч. mimētikós – подражательный) (симпатомиметич. ср-ва), лек. в-ва, возбуждающие рецепторы, чувствительные к норадреналину и адреналину (адренорецепторы). В зависимости от того, на какие рецепторы (α или β) оказывают преобладающее влияние А. с., их делят на три группы: α-А. с., вызывающие сужение кровеносных сосудов, в осн. сосудов кожи, слизистых оболочек и почек (*норадреналин*, мезатон, *нафтизин* – ф-ла I, галазолин – II и др.); β-А. с., к-рые усиливают и учащают сердечные сокращения, расширяют кровеносные сосуды скелетных мышц, сердца и мозга, расслабляют бронхи (*изадрин*, *орципреналина сульфат* и др.); α,β-А. с. (адреналин, тирамин, *эфедрин*, фенамин и др.). А. с. могут возбуждать непосредственно адренорецепторы (адреналин, мезатон и др.) или способствовать высвобождению норадреналина из нервных окончаний (эфедрин, фенамин, тирамин и др.).



I

II

Макс. активность характерна для производных β-фенилэтиламина с гидроксилами в положениях 3 и 4 ароматич. кольца (т. наз. катехоламинов; см. табл.), а также для производных имидазолина (ф-лы I и II). Увеличение размеров R в производных β-фенилэтиламина приводит к увеличению β-адреномиметич. активности, уменьшение его размеров – к увеличению α-адреномиметич. активности. При уменьшении числа гидроксилов в ароматич. кольце понижается как α-активность, так и β-активность (вплоть до исчезновения).

ОРГАНИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ В ФОРМУЛАХ АДРЕНОМИМЕТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ – ПРОИЗВОДНЫХ β-ФЕНИЛЭТИЛАМИНА



Соединение	R	R^I	R^{II}	R^{III}	R^{IV}	R^V
Адреналин	H	OH	OH	OH	H	CH_3
Норадреналин	H	OH	OH	OH	H	H
Изадрин	H	OH	OH	OH	H	$CH(CH_3)_2$
Мезатон	H	OH	H	OH	H	CH_3
Тирамин	H	H	OH	H	H	H
Орципреналин	OH	H	OH	OH	H	$CH(CH_3)_2$
Фенамин	H	H	H	H	CH_3	H
Эфедрин	H	H	H	OH	CH_3	CH_3

Левовращающие изомеры производных β-фенилэтиламина (напр., (–)-адреналин) в 10 раз активнее правовращающих по периферич. активности, а правовращающие активнее левовращающих по влиянию на центр. и периферич. адренорецепторы ((+)-фенамин активнее (–)-фенамина по центр. стимулирующей активности).

А. с. используют для повышения артериального давления (α и α, β), купирования приступов бронхиальной астмы (β и α,β), сужения сосудов носа (нафтизин, галазолин).

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 9 изд., ч. 1, М., 1984, с. 270–86; Pharmacological basis of therapeutics, ed. by L. Goodman, A. Gilman, 5 ed., N. Y., 1975, p. 477–532. *С. Д. Южаков.*

АДСОРБЦИО́ННАЯ ОЧИ́СТКА нефтепродуктов, осуществляется для обеспечения их заданного группового состава, улучшения физ.-хим. с-в и эксплуатац. характеристик (напр., высокой диэлектрич. проницаемости). Этим методом из нефтепродуктов удаляют непредельные и ароматич. углеводороды и их производные, смолисто-асфальтеновые в-ва, серо-, азот- и кислородсодержащие соединения. В кач-ве адсорбентов используют как прир. продукты (отбеливающие глины, бокситы, опоки, бентониты, активированные глины, цеолиты), так и синтетические (сликагели, алюмосиликагели, цеолиты, активные угли).

В произ-вах базовых минер. масел, основ масел, твердых парафинов, углеводородных жидкостей и др. продуктов периодич. А. о. – обычно завершающая стадия доочистки материалов, прошедших грубую очистку селективными р-рителями, H_2SO_4, гидрированием или изомеризацией. Процесс проводят фильтрацией (*перколяцией*) нагретого продукта или его р-ра через неподвижный слой мелкозернистого адсорбента, помещенного в аппарат колонного типа. В соответствии с общими принципами адсорбц. технологии после окончания очистки данный аппарат заменяют параллельно действующим, а из отработанного адсорбента десорбируют примеси (промывают его р-рителем), затем адсорбент сушат и охлаждают. Периодически его обжигают в печи – реактивируют.

Непрерывную доочистку отбеливающими глинами проводят т. наз. контактным методом: тонкодисперсный адсорбент смешивают с продуктом и нагревают до т-ры, определяемой типом адсорбента и вязкостью обрабатываемого продукта. Отделение, напр., очищенного масла от насыщенного примесями адсорбента производят фильтрацией.

Благодаря внедрению непрерывного процесса с движущимся слоем адсорбента удалось осуществить одноступенчатую прямую А. о. – обессмоливание, деароматизацию и частичное обессеривание масляных фракций разл. вязкости (от деасфальтизированных гудронов до маловязких основ масел и углеводородных жидкостей, напр. гидравлических). Такую технологию применяют также для деароматизации жидких и очистки твердых парафинов. Очистку проводят с использованием одно- и двухстадийного противотока контактирующих сред (восходящий поток – р-р сырья, нисходящий – адсорбент), их прямотока (нисходящее движение сырья и адсорбента), а также сочетанием прямо- и противотока в двухстадийном процессе. Осн. стадии: очистка сырья в компактном движущемся или ступенчато-противоточном суспендированном слое адсорбента, промывка адсорбента (десорбция примесей) и его сушка, реактивация адсорбента и его охлаждение, регенерация р-рителя, использованного для разбавления сырья и промывки адсорбента.

А. о. смесей углеводородов, осуществляемая в исследовательских (для определения содержания компонентов, напр. в нефтяных дистиллятах) или препаративных целях, а также при произ-ве малотоннажной продукции (напр., глубокоочищенных приборных масел), часто наз. адсорбц. разделением. Его проводят путем периодич. фильтрации смесей через слой адсорбента, помещенного в вертикальный аппарат с большим отношением высоты слоя к диаметру колонны. Это обеспечивает четкость и высокую избирательность разделения компонентов. В данном процессе широко применяют разл. р-рители (разбавители и вытеснители-десорбенты): гептан, гексан, петролейный эфир, бензол, толуол, ацетон, этанол, спирто-бензольные смеси и др. Разделение газов нефтепереработки,

а также прир. и попутных газов можно осуществлять в непрерывно действующей вертикальной секционированной колонне – гиперсорбере (см. *Адсорбция*), в к-рой движется нисходящий адсорбент. Однако из-за сильного истирания последнего процесс широкого распространения в пром-сти не получил.

Лит.: Адсорбционная очистка нефтепродуктов движущимся слоем адсорбента, М., 1977 (Труды ВНИИНП, т. 26); Михайлов И. А. [и др.], «Химия и технология топлив и масел», 1977, № 2, с. 17–20; Левинсон С. З. [и др.], в кн.: Адсорбенты, их получение, свойства и применение, Л., 1978, с. 180–83; Кельцев Н. В., Основы адсорбционной техники, 2 изд., М., 1984. *С. З. Левинсон.*

АДСОРБЦИЯ (от лат. ad – на, при и sorbeo – поглощаю), изменение (обычно – повышение) концентрации в-ва вблизи пов-сти раздела фаз («поглощение на пов-сти»). В общем случае причиной А. – нескомпенсированность межмол. сил вблизи этой пов-сти, т. е. наличие адсорбц. силового поля. Тело, создающее такое поле, наз. адсорбентом, в-во, молекулы к-рого могут адсорбироваться, – адсорбтивом, уже адсорбиров. в-во – адсорбатом. Процесс, обратный А., наз. десорбцией.

Природа адсорбц. сил м. б. весьма различной. Если это ван-дер-ваальсовы силы, то А. наз. физической, если валентные (т. е. А. сопровождается образованием поверхностных хим. соединений), – химической, или *хемосорбцией*. Отличит. черты хемосорбции – необратимость, высокие тепловые эффекты (сотни кДж/моль), активированный характер. Между физ. и хим. А. существует множество промежут. случаев (напр., А., обусловленная образованием водородных связей). Возможны также разл. типы физ. А. Наиб. универсально проявление дисперсионных межмол. сил притяжения, т. к. они приблизительно постоянны для адсорбентов с пов-стью любой хим. природы (т. наз. неспецифич. А.). Физ. А. может быть вызвана электростатич. силами (взаимод. между ионами, диполями или квадруполями); при этом А. определяется хим. природой молекул адсорбтива (т. наз. специфич. А.). Значит. роль при А. играет также геометрия пов-сти раздела: в случае плоской пов-сти говорят об А. на открытой пов-сти, в случае слабо или сильно искривленной пов-сти – об А. в порах адсорбента.

В теории А. различают статику (система адсорбент – адсорбат находится в термодинамич. равновесии) и кинетику (равновесия нет).

Статика адсорбции

Термодинамика. Основы термодинамики А. были созданы Дж. Гиббсом в 70-е гг. 19 в. По Гиббсу, в равновесной двухфазной системе вблизи пов-сти раздела фаз происходит нек-рое изменение локальных значений всех экстенсивных св-в (кроме объема). Однако фазы считаются однородными вплоть до нек-рой геом. пов-сти, разделяющей их. Поэтому значение к.-л. экстенсивного св-ва для системы в целом (ψ^0) не равно сумме значений этого св-ва в однородных фазах α и β. Разность $\psi^0 - (\psi^\alpha + \psi^\beta) = \psi^\omega$ приписывается двухмерной поверхностной фазе, связанной с разделяющей пов-стью. Т. к. поверхностная фаза не имеет толщины, то $V^0 = V^\alpha + V^\beta$ и $dV^\alpha = -dV^\beta$, где V – объем.

Изложенные представления позволяют привести фундам. термодинамич. ур-ние к виду:

$$dG^\omega = S^\omega dT + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i^\omega, \qquad (1)$$

где G – гиббсова своб. энергия, S – энтропия, σ – межфазное поверхностное натяжение, s – площадь пов-сти раздела, μ_i и n_i – соотв. хим. потенциал и число молей i-того компонента. Индекс ω указывает на значение соответствующего св-ва в поверхностной фазе. Преобразование Лежандра позволяет видоизменить ур-ние (1) для изотермич. условий:

$$d\sigma + \sum_i \frac{n_i^\omega}{s} d\mu_i = 0. \qquad (1a)$$

Величина $n_i^\omega/s = [n_i^0 - (n_i^\alpha + n_i^\beta)]/s$ наз. гиббсовой А. и обозначается символом Γ_i (выражается в моль/см^2). Для двухкомпонентной системы:

$$d\sigma = -(\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2). \qquad (2)$$

Положение разделяющей пов-сти м. б. выбрано произвольно. В частности, выбор этого положения может удовлетворять условию $\Gamma_1 = 0$. Такая пов-сть наз. эквимолекулярной. Для нее вводится обозначение $\Gamma_2 = \Gamma_2^{(1)}$. Отсюда следует осн. адсорбц. ур-ние Гиббса:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{d\sigma}{d\mu_2}. \qquad (3)$$

Если адсорбтив совершенно не раств. в одной из двух фаз, $\mu_1 = \text{const}$, и переход от ур-ния (2) к ур-нию (3) не требует условия $\Gamma_1 = 0$. Т. обр., гиббсова А. – это избыток данного компонента в реальной двухфазной системе по сравнению с такой системой, в к-рой обе фазы были бы строго однородны вплоть до разделяющей пов-ети. Кроме гиббсовых избыточных величин А., в ее теории большую роль играет А., понимаемая как полное содержание компонента i в пространстве W, в к-ром проявляются адсорбц. силы. Обозначая полное содержание через a и считая, что компонент i совершенно не раств. в одной из объемных фаз, имеем:

$$a_i = \Gamma_i + Wc_i, \qquad (4)$$

где c_i – концентрация i-того компонента в объемной фазе. При малых c_i:

$$a_i \approx \Gamma_i. \qquad (5)$$

А. может происходить на любой пов-сти раздела между двумя любыми фазами, в частности на пов-сти раздела флюид – флюид (жидкость – газ, жидкость – жидкость) или твердое тело – флюид (твердое – газ, твердое – жидкость). В системах флюид – флюид можно измерить σ как ф-цию μ_2 и экспериментально определить $\Gamma_2^{(1)}$ по уравнению (3). Во втором случае для определения $\Gamma_2^{(1)}$ измеряют любым методом n_i^0, V^α, V^β и концентрации i-того компонента в этих объемах. Отсюда вычисляют $\Gamma_i^{(1)}$. Этот метод наз. объемным (или волюмометрич.). При весовом (гравиметрич.) методе непосредственно определяют кол-во i-того компонента на пов-сти раздела.

Изотерма адсорбции. В равновесной адсорбц. системе параметры, определяющие равновесие, – это a_i, парциальные давления p (или c_i) и т-ра T Они связаны т. наз. термич. ур-нием:

$$f(a_1, a_2, \ldots, a_i, p_1, p_2, \ldots, p_i, T) = 0. \qquad (6)$$

При А. индивидуального адсорбтива ($i = 1$) это ур-ние принимает вид:

$$f(a, p, T) = 0. \qquad (7)$$

Три частных случая термич. ур-ния (когда T, p или a – константы) играют особую роль в теории А.:

$a = \varphi(p)_T$ – ур-ние изотермы А.,
$T = \psi(a)_p$ – ур-ние изобары А.,
$p = \xi(T)_a$ – ур-ние изостеры А.

Конкретный вид ф-ций φ, ψ и ξ определяется особенностями рассматриваемой системы. Если одна из них, напр. φ, известна для любого значения $T = \text{const}$, то, очевидно, стаиовятся известными и две другие. При этом не обязательно, чтобы был известен аналит. вид зависимостей. Они м. б. заданы эмпирически в виде набора значений a, p и T.

В теории А. обычно решается вопрос о виде ф-ции $a = \varphi(p)_T$, т. е. об ур-нии изотермы А. Эта проблема связана с тепловыми эффектами, сопровождающими А. При расчете изменения значений осн. термодинамич. ф-ций в случае перехода dn молей адсорбтива из объемной фазы в поверхностную в равновесной системе при $p = \text{const}$ возможны два случая: в первом учитывается только превращ. адсорбтива в адсорбат, поскольку адсорбент при А. термоди-

намически неизменен и его роль – служить источником адсорбц. поля; во втором учитывается и изменение адсорбента.

Т. к. система равновесна, то хим. потенциалы адсорбата и адсорбтива одинаковы; энтропия адсорбата вследствие уменьшения подвижности молекул при А. меньше энтропии адсорбтива. Поэтому при инертном адсорбенте энтальпия всегда отрицательна, т. е. А. экзотермична. Учет изменения энтропии адсорбента может изменить этот вывод. Напр., при сорбции полимерами в-в, в к-рых полимер набухает, энтропия последнего (из-за увеличения подвижности макромолекул) может столь сильно возрасти, что А. становится эндотермической. В дальнейшем в статье рассматривается только экзотермич. А.

Различают интегральную, дифференц., изостерич. и среднюю теплоты А. Интегральная теплота Q равна убыли энтальпии (при $V \approx$ const – внутр. энергии) при изменении А. от a_1 до a_2 (в частном случае м. б. $a_1 = 0$): $Q = -(H_2 - H_1)$. Эту величину относят обычно к массе адсорбента и выражают в Дж/кг.

Дифференц. теплота q (Дж/моль) равна убыли энтальпии dH при изменении a на da. Ее выражают отношением $q = -(dH/da)$. Очевидно, что

$$Q = \int_{a_1}^{a_2} q\,da \text{ или } q = dQ/da. \qquad (8)$$

Изостерич. теплоту q_{st} принимают равной:

$$q_{st} = T\Delta V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_a, \qquad (9)$$

где ΔV – разность мольных объемов адсорбата и адсорбтива. Можно показать, что $q_{st} = q + pV - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_a\left(\frac{\partial V}{\partial a}\right)_T$, для идеального газового адсорбтива:

$$q_{st} = q + RT. \qquad (10)$$

Смысл введения q_{st} в том, что для ее определения не требуется калориметрич. данных (таких, как Q и q) и она м. б. вычислена по ур-нию (9) по результатам измерения А.

Вводят также среднюю теплоту $\bar{Q}$ (Дж/моль):

$$\bar{Q} = Q/(a_2 - a_1) = \int_{a_1}^{a_2} q\,da/(a_2 - a_1). \qquad (11)$$

С ростом a параметр Q всегда возрастает, а q может уменьшаться, увеличиваться или оставаться неизменной. С ростом a при неоднородной пов-сти А. происходит на все менее активных участках, что приводит к уменьшению q. Однако при этом уменьшаются средние расстояния между адсорбиров. молекулами, вследствие чего увеличиваются силы притяжения между ними, и q возрастает. Соотношение между двумя упомянутыми эффектами определяет ход зависимости $q = f(a)$. При очень больших a начинают преобладать силы отталкивания и в этой области q всегда снижается с ростом a.

При очень малых заполнениях пов-сти ур-ние изотермы А. имеет вид ур-ния Генри:

$$a = K_H p \text{ или } a = K_H c, \qquad (12)$$

где K_H – коэф. Генри. Действительно, при очень малых a адсорбц. слой подобен двухмерному идеальному газу, поэтому его ур-ние состояния имеет вид: $\pi\omega = RT$, где π – двухмерное давление, ω – площадь, занимаемая одним молем в-ва. Отсюда, учитывая, что $d\pi = -d\sigma$, и используя ур-ние (3), получаем ур-ние (12). Ур-ние Генри требует, чтобы q было постоянным. При больших заполнениях это ур-ние перестает выполняться. Поэтому Г. Фрёйндлих (1906) предложил описывать изотермы А. след. эмпирич. ур-нием (ур-ние Фрёйндлиха):

$$a = kp^n, \qquad (13)$$

где k и n – константы. Этим ур-нием часто пользуются как интерполяц. ф-лой, хотя оно при малых p не переходит в ур-ние (12), а при очень больших p приводит к несогласующемуся с опытом неограниченному возрастанию a.

Строгая теория изотермы А. была создана И. Ленгмюром (1914–18). В основу теории положена след. модель: 1) пов-сть адсорбента представляет собой набор энергетически одинаковых активных центров, на к-рых адсорбируются (локализуются) молекулы адсорбтива; 2) на одном центре адсорбируется только одна молекула, т. е. при А. образуется только одии адсорбц. слой (монослой); 3) А. на данном центре не влияет на А. на др. центрах, т. е. взаимод. адсорбированных молекул можно пренебречь.

Модель Ленгмюра наз. локализованной мономолекулярной А. на однородной пов-сти. Ур-ние изотермы А., соответствующее этой модели, м. б. получено при помощи разл. методов (молекулярно-кинетич., термодинамич., статистико-термодинамич.). Так, адсорбц. равновесие можно выразить след. схемой:

Молекула в газовой фазе	+	Своб. адсорбц. центр	⇆	Адсорбц. комплекс (занятый центр)

Концентрация молекул в газе пропорциональна p, концентрация своб. центров – величине $(a_m - a)$, где a_m – полное число центров, a – число занятых центров, концентрация адсорбц. комплексов – величине a. Следовательно, константа равновесия равна: $K_p = p(a_m - a)/a$. Отсюда получаем ур-ние Ленгмюра:

$$a = a_m\frac{bp}{1 + bp} \text{ или } p = \frac{a}{b(a_m - a)}, \qquad (14)$$

где b – т. наз. адсорбц. коэф., равный K_p^{-1}. В области очень малых давлений $bp \ll 1$ и $a = (a_m b)p$, что отвечает ур-нию Генри, в к-ром $K_H = a_m b$. В области очень больших давлений $bp \geqslant 1$ и $a \approx a_m$; при этом А. перестает зависеть от давления. Константа равновесия b^{-1} связана со стандартным значением изобарного потенциала р-ции:

$$\ln b = \Delta G^\circ/RT = \frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{R} \text{ или } b = e^{-\Delta S^\circ/R}\,e^{\Delta H^\circ/RT}. \qquad (15)$$

Модель Ленгмюра требует, чтобы дифференц. теплота и энтропия А. не зависели от степени заполнения пов-сти.

Ур-ние (14) – строгое выражение, соответствующее модели Ленгмюра, однако оно редко оправдывается на опыте, поскольку сама модель идеализирована. Учение об А. с 20-х гг. 20 в. в значит. степени строилось на основе ослабления или исключения того или иного допущения Ленгмюра.

Уже Ленгмюр предложил способ описания А. на неоднородной пов-сти (т. е. при допущении, что не все центры одинаковы). Объединяя одииаковые центры в группы и полагая, что к каждой группе применимо ур-ние (14), можно считать, что А. на всей пов-сти выражается суммой членов ур-ния (14):

$$a = \sum_i (a_m)_i\frac{b_i p}{1 + b_i p}. \qquad (16)$$

Полагая, что число адсорбц. центров м. б. описано непрерывной ф-цией распределения по значениям своб. энергии, Я. Б. Зельдович получил из ф-лы (16) для экспоненциальной ф-ции ур-ние типа (13).

А. на неоднородных пов-стях – большая глава теории А. Ее осн. задача – решение интегрального ур-ния:

$$f(p) = \int \psi(b)\,\varphi(b, p)\,db, \qquad (17)$$

где $f(p)$ – т. наз. эмпирич. изотерма А., $\psi(b)$ – та или иная ф-ция распределения числа центров по значениям своб. энер-

гии, $\varphi(b, p)$ – локальная изотерма А., в кач-ве к-рой обычно принимают изотерму Ленгмюра.

Много попыток сделано в направлении отказа от второго допущения Ленгмюра. На этом пути особое значение приобрела теория полимолекулярной А., предложенная С. Брунауэром, П. Эмметом и Э. Теллером (теория БЭТ). Теория постулирует, что при т-ре ниже критической каждая молекула, адсорбированная в первом слое (теплота адсорбции q_i), является центром для молекул, образующих второй слой, и т. д. При этом считается, что теплота А. во всех слоях, кроме первого, равна теплоте конденсации λ. Такая модель приводит к ур-нию:

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_m c} + \frac{c-1}{a_m c}\cdot\frac{p}{p_s}, \qquad (18)$$

где $c = \exp[(q_1 - \lambda)/RT]$. Ур-ние (18) в координатах a, p/p_s соответствует S-образной кривой. В координатах p/p_s, $\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)}$ изотерма А. по ур-нию (18) должна быть линейной. Наклон этой прямой (обычно в интервале $0{,}05 < p/p_s < 0{,}30$) и отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, дают значения соотв. a_m и c. Широкое распространение теории БЭТ связано с тем, что ее авторы, фактически считая А. нелокализованной, отождествляют константу a_m не с числом дискретных адсорбц. центров, а с числом молекул адсорбата в первом слое при плотнейшей упаковке (при $p = p_s$). Поэтому, вводя представление о площади ω, занимаемой одной молекулой в этом слое, принимают:

$$s = a_m \omega N, \qquad (19)$$

где s – площадь пов-сти адсорбата. Как правило, для этого измеряют изотерму А. азота и принимают, что для его молекулы $\omega = 0{,}162$ нм^2. Часто выполняемый аналогичный расчет s по модели Ленгмюра не корректен, т. к. этот метод, очевидно, применим только к нелокализованной А.

В теорию полимолекулярной А. большой вклад внес Я. де Бур, экспериментально показавший, что зависимость среднего числа слоев (свыше первого) на всех пов-стях, близких по хим. природе, от p/p_s выражается универсальной кривой (т. наз. t-кривой). Это также позволяет оценивать площади пов-сти адсорбтивов.

Предпринимались попытки учесть в модели Ленгмюра также взаимод. между адсорбиров. молекулами. Так, Т. Хилл и Я. де Бур, считая, что ур-ние состояния адсорбц. слоя есть двухмерный аналог ур-ния Ван-дер-Ваальса, получили след. ур-ние изотермы А.:

$$p = \frac{\theta}{K_H(1-\theta)} \exp\left[\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{2a}{k_H T_b}\theta\right], \qquad (20)$$

где $\theta = a/a_m$, a и b – константы ур-ния Ван-дер-Ваальса. Р. Фаулер и Э. Гуггенгейм, учтя взаимод. адсорбиров. молекул, вывели ур-ние:

$$p = \frac{\theta}{k(1-\theta)} \exp(-2\alpha\theta), \qquad (21)$$

где α – константа, связанная с парным взаимодействием молекул.

Существует еще один механизм, приводящий к дополнит. А. адсорбтивов ниже их критич. т-ры на пористых адсорбентах при сравнительно высоких значениях p/p_s. Это – капиллярная конденсация. Если в поре образовался вогнутый мениск адсорбата, то в ней начинается конденсация при $p/p_s < 1$. Согласно ур-нию Кельвина:

$$RT\ln\frac{p_s}{p} = \frac{2\sigma V}{r}, \qquad (22)$$

где σ – поверхностное натяжение адсорбата, V – его мольный объем, r – радиус кривизны мениска. Капиллярная конденсация приводит к резкому подъему изотермы А. При этом часто (но не всегда) наблюдается т. наз. адсорбц. гистерезис, т. е. несовпадение адсорбц. и десорбц. ветвей изотермы. Как правило, это связано с тем, что формы менисков при А. и десорбции не совпадают.

Капиллярную конденсацию используют для определения размеров пор адсорбента. По ур-нию (22) для каждого значения p/p_s вычисляют радиус кривизны мениска. Из него, учитывая толщину адсорбц. слоя (напр., по t-кривой), форму переходной области от слоя к мениску и зависимость σ от кривизны при очень малых r, находят линейный размер (эффективный радиус r_{ef}) пор, заполняемых при данном p/p_s. Объем таких пор определяют по приросту А. в этой точке изотермы. Используя полученные данные, строят кривую распределения объема пор по их радиусам. Метод применим при $r_{ef} \gtrsim 1{,}5$ нм. Обычно расчет ведут по десорбц. ветви изотермы, но более строгая совр. теория требует для построения кривой учета обеих ветвей.

Потенциальная теория адсорбции и теория объемного заполнения микропор. Модель А., принципиально отличную от ленгмюровской, предложил в 1914 М. Поляни. Согласно этой модели, вблизи пов-сти адсорбента существует потенциальное адсорбц. силовое поле, убывающее с расстоянием от пов-сти. Вследствие этого давление адсорбтива, равное вдали от пов-сти p, вблизи нее возрастает и на нек-ром расстоянии достигает значения p_s, при к-ром адсорбтив конденсируется. Объем слоя между пов-стью раздела и геом. местом точек, где $p = p_s$, заполнен жидкостью, к-рой приписываются нормальные значения физ. св-в объемной жидкости. Обратимая изотермич. работа ε адсорбц. сил, определяемая по ур-нию $\varepsilon = RT\ln p/p_s$, наз. адсорбц. потенциалом, а вся концепция – потенциальной теорией А. При заданной величине объема V адсорбц. слоя потенциал ε не зависит от т-ры (вследствие независимости дисперсионных сил от т-ры). Такая температурная инвариантность дает возможность пересчитывать А. с одной т-ры на другую, хотя ур-ния изотермы А. на основе излагаемой теории вывести не удавалось. Модель Поляни широко и успешно применялась мн. авторами, однако она содержала два очень уязвимых положения: 1) допущение о том, что тончайшая адсорбц. пленка имеет нормальные значения физ. св-в объемной жидкости (это допущение не подтверждалось опытами); 2) температурная инвариантность ф-ции $\varepsilon = f(V)$, лежащая в основе теории, приближенно подтверждалась опытом только для очень тонкопористых адсорбентов.

Используя потенциальную теорию, М. М. Дубинин предложил и разработал теорию объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Было постулировано, что эта теория применима только к микропористым адсорбентам. Особенность таких адсорбентов, в к-рых линейные размеры пор $r \lesssim 1$ нм, состоит в том, что весь объем их пор «заполнен» адсорбц. полем. Поэтому при А. они заполняются не послойно, а объемно. Величина ε в рассматриваемом случае – это не адсорбц. потенциал, а с точностью до знака хим. потенциал адсорбата, отсчитываемый от уровня хим. потенциала нормальной жидкости при той же т-ре. Вся совокупность пор адсорбентов разделяется на три класса: микропоры ($r \lesssim 0{,}6$ нм), мезопоры (0,6 нм $\lesssim r \lesssim 20$ нм) и макропоры ($r \gtrsim 20$ нм). А. в микропорах происходит по схеме ТОЗМ, т. е. объемно, в мезопорах – по механизму послойного заполнения, завершаемого капиллярной конденсацией. Макропоры прн адсорбц. равновесии никакой роли не играют.

Введя представление о ф-ции распределения объемов пор по значениям хим. потенциала адсорбата в них, М. М. Дубинин и Л. В. Радушкевич получили ур-ние изотермы адсорбции ТОЗМ, к-рое обычно записывают в след. форме:

$$a = a_0 \exp\left[-\left(\frac{RT\ln\dfrac{p_s}{p}}{E}\right)^n\right], \qquad (23)$$

где n, E и a_0 – параметры ($a_0 = a$ при $p = p_s$). Температурная зависимость a_0:

$$a_0(T) = a_0^0 - \alpha(T - T_0), \qquad (24)$$

где $\alpha = -(da_0/dT)$; $a_0^0 = a_0$ при $T = T_0$. Параметры n и E практически не зависят от т-ры. В большинстве случаев $n = 2$. Лишь для случаев, когда начальные теплоты А. очень велики, $n > 2$. Для пересчета изотерм А. с одного адсорбтива на другой приближенно допускают, что $E_1/E_2 \approx P_1/P = \beta'$ и что $a_{01}/a_{02} \approx V_1/V_2$, где P_i – парахор, V_i – мольный объем адсорбтива.

Каждый микропористый адсорбент характеризуется по ТОЗМ двумя параметрами: W – объемом микропор ($W_0 = a_0V_0$) и E_0 – характеристич. энергией; W_0 и E_0 относят к стандартному адсорбтиву, обычно к бензолу.

Пользуясь представлением, что в реальном адсорбенте имеются поры разных размеров, и вводя распределение значений E с дисперсией, равной Δ, Ф. Стёкли предложил обобщение ур-ния (23), названное ур-нием Дубинина–Стёкли:

$$a = a_0 \exp[-B_0 y]\left\{\exp\left[\frac{y^2\Delta^2}{2}\right]\right\}\cdot 0{,}5\left[1 - \right.$$

$$\left. - \operatorname{erf}\left(y - \frac{B_0}{\Delta^2}\right)\right]\frac{\Delta}{\sqrt{2}}, \qquad (25)$$

где B_0 – константа, связанная с E в ур-нии (23), а $y = [T/\beta' \cdot \lg(p_s/p)]^2$.

Т. к. в адсорбц. технике наиб. распространение получили имеино микропористые адсорбенты (активные угли, цеолиты, тонкопористые ксерогели), ТОЗМ применяется не только в физ.-хим. исследованиях, но и в инженерных расчетах.

Адсорбция газовых и жидких смесей. На практике всегда имеют дело не с индивидуальным адсорбтивом, а со смесью газов или с жидкимн р-рами. Поэтому требуется обобщение теории А. на случай многокомпонентного адсорбтива. В принципе можно исходить из любой модели А. и распространить ее на этот случай. При А. газовой смеси это достигается не только большим усложнением ур-ний, но и введением в них дополнит. эмпирич. параметров, связанных или с взаимод. разнородных молекул илн, в более общем виде, с влиянием одних в-в на коэф. активности других. Только модель Ленгмюра позволяет получить ур-ние изотермы А. смеси без параметров, не входящих в ур-ния для А. индивидуальных в-в. Для этого достаточно учесть, что при адсорбции k-того компонента из смеси i компонентов часть адсорбц. центров м. б. занята др. молекулами. Поэтому:

$$a_k = a_m \frac{b_k p_k}{1 + \Sigma b_i p_i}. \qquad (26)$$

В случае А. жидких р-ров независимо от их концентрации вся пов-сть адсорбента заполнена. Вследствие этого А. молекулы k-того компонента сопровождается вытеснением нек-рого числа молекул остальных компонентов, т. е. А. носит конкурентный характер.

Различают молекулярную и ионную А. р-ров. Первая происходит при А. р-ров неэлектролитов, вторая – р-ров электролитов. Молекулярная А., как правило, выражается избыточными величинами. Конкурентный характер А. обусловливает то, что величина a м. б. как положительной, так и отрицательной. Выражая А. i-того компонента как ф-цию его мольной доли в р-ре x_i, имеем, что $\Gamma_i = 0$ при $x_i = 0$ и $x_i = 1$ (возможным изменением объема в-ва в адсорбц. слое пренебрегают). Поэтому изотерма А. имеет один или неск. экстремумов.

Ур-ние изотермы А. бинарных р-ров неэлектролнтов, надежно обоснованное термодинамически, имеет вид:

$$(a_1^s/a_1)(a_2/a_2^s)^{-dn_2^s/dn_1^s} = \exp\left[-\left(\Delta\mu_1^0 - \Delta\mu_2^0\frac{dn_2^s}{dn_1^s}\right)\frac{1}{RT}\right], \qquad (27)$$

где индекс s указывает на адсорбц. фазу, $-(dn_2^s/dn_1^s)$ показывает, сколько молей второго компонента вытесняется одним молем первого, $\Delta\mu_i^0$ – разность слагаемых (стандартных частей) хим. потенциала, зависящих только от т-ры.

Осн. проблема использования этого и ряда др. уравнений изотермы А. – выяснение зависимости коэф. активности компонентов в адсорбц. слое от его состава. Важнейший вопрос при применении А. для разделения или очистки в-в – подбор селективного адсорбента по отношению к данному компоненту р-ра.

Ионная А., как правило, не носит эквивалентного характера. На пов-сти из р-ра электролита адсорбируются преим. катионы или аионы. Благодаря электрич. (кулоновским) силам на пов-сти образуется *двойной электрический слой*.

Если в состав адсорбента входят ионы или поверхностные функц. группы, способные в данном р-рителе к ионизации, то между адсорбентом и р-ром электролита происходит ионный обмен. Адсорбент в этом случае наз. ионитом.

Кинетика адсорбции

А., как и любой реальный процесс, происходит во времени. Поэтому полная теория А. должна содержать раздел о кинетике А. Элементарный акт А. осуществляется практически мгновенно (исключение – хемосорбция). Поэтому временные зависимости А. определяются в осн. механизмом диффузии, т. е. подвода адсорбтива к месту А. Если А. на открытой пов-сти ие мгиовенна, такой процесс происходит во внешнедиффузионной области; при этом законы диффузии не специфичны для А. В случае же пористых адсорбентов, кроме внеш. диффузии, важную роль начинает играть внутр. диффузия, т. е. перенос адсорбтива в порах адсорбента при наличии в них градиента концентрации. Механизм такого переноса может зависеть от концентрации адсорбтива и размеров пор.

Различают молекулярную, кнудсеновскую и поверхностную (фольмеровскую) диффузию. Молекулярная диффузия осуществляется, если длина своб. пробега молекул в порах меньше размера пор, кнудсеновская – если эта длина превышает размер пор. При поверхностной диффузии молекулы перемещаются по пов-сти адсорбента без перехода в объемную фазу. Однако значения коэф. диффузии не одинаковы для разных механизмов диффузии. Во мн. случаях экспериментально не удается установить, как именно происходит диффузня, и поэтому вводят т. наз. эффективный коэф. диффузии, описывающий процесс в целом.

Осн. эксперим. материалом о кинетике А. служит т. наз. кинетич. кривая, т. е. ф-ция $\gamma = a/a_{\text{равн}} = f(t)$, где γ – относительная А., равная отношению текущего значения адсорбции a к $a_{\text{равн}}$ – ее значенню прн времени $t \to \infty$. Для истолкования кинетич. кривой в простейшем случае предполагают, что зерно адсорбента имеет совершеино однородную по объему пористую структуру (эту модель наз. квазигомогенной). Значит. усовершенствование квазигомогенной модели – представление о том, что каждое зерно содержит области с более крупными и более тонкими порами. Диффузия в таком зерне описывается двумя разл. коэффициентами.

В случае открытой пов-сти, принимая модель Ленгмюра, легко получить кинетич. ур-ние А. Скорость приближения к равновесию $d\theta/dt$ представляет собой разиость скоростей А. и десорбции. Считая, как обычно в кинетике, что скорости процессов пропорциональны концентрациям реагирующих в-в, имеем:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{\text{адс}}(1 - \theta) - k_{\text{дес}}\theta, \qquad (28)$$

где $k_{\text{адс}}$ и $k_{\text{дес}}$ – константы скорости соотв. А. и десорбции. Давление в газовой фазе считается постоянным. При интегрировании этого ур-ния от $t = 0$ до любого значения t получим:

$$\theta = \frac{k_{\text{адс}}}{k_{\text{адс}} + k_{\text{дес}}}[1 - \exp(-\{k_{\text{адс}} + k_{\text{дес}}\}t)]. \qquad (29)$$

Отсюда при $t \to \infty$ имеем: $\theta = \theta_{равн}$. Поэтому окончательно имеем:

$$\theta = \theta_{равн}[1 - \exp(-kt)], \quad (30)$$

где $k = k_{адс} + k_{дес}$.

Влияние т-ры на скорость А. выражается ур-нием, аналогичным ур-нию Аррениуса. С увеличением т-ры $k_{адс}$ экспоненциально возрастает. Т. к. диффузия в порах адсорбента связана с преодолением активац. барьеров, температурные зависимости $k_{адс}$ и $k_{дес}$ не одинаковы.

Знание скоростей диффузии важно не только для теории А., но и для расчета пром. адсорбц. процессов. При этом обычно имеют дело не с отдельными зернами адсорбента, а с их слоями. Кинетика процесса в слое выражается очень сложными зависимостями. В каждой точке слоя в данный момент времени величина А. определяется не только видом ур-ния изотермы А. и закономерностями кинетики процесса, но также аэро- или гидродинамич. условиями обтекания зерен газовым или жидкостным потоком. Кинетика процесса в слое адсорбента в отличие от кинетики в отдельном зерне наз. динамикой А., общая схема решения задач к-рой такова: составляется система дифференц. ур-ний в частных производных, учитывающая характеристики слоя, изотерму А., диффузионные характеристики (коэф. диффузии, виды переноса массы по слою и внутри зерен), аэро- и гидродинамич. особенности потока. Задаются начальные и краевые условия. Решение этой системы ур-ний в принципе приводит к значениям величин А. в данный момент времени в данной точке слоя. Как правило, аналитич. решение удается получить только для простейших случаев, поэтому такая задача решается численно с помощью ЭВМ.

При опытном изучении динамики А. через слой адсорбента пропускают газовый или жидкостный поток с заданными характеристиками и исследуют состав выходящего потока как ф-цию времени. Появление поглощаемого в-ва за слоем наз. *проскоком*, а время до проскока — *временем защитного действия*. Зависимость концентрации данного компонента за слоем от времени наз. выходной кривой. Эти кривые служат осн. эксперим. материалом, позволяющим судить о закономерностях динамики А.

Аппаратурное оформление адсорбционных процессов

Существует множество технол. приемов проведения адсорбц. процессов. Широко распространены циклич. (периодич.) установки с *неподвижным слоем адсорбента*, осн. узел к-рых — один или неск. адсорберов, выполненных в виде полых колонн, заполняемых гранулированным адсорбентом. Газовый (или жидкостной) поток, содержащий адсорбируемые компоненты, пропускается через слой адсорбента до проскока. После этого адсорбент в адсорбере регенерируют, а газовый поток направляют в др. адсорбер. Регенерация адсорбента включает ряд стадий, из к-рых основная — десорбция, т. е. выделение ранее поглощенного в-ва из адсорбента. Десорбцию проводят нагреванием, сбросом давления в газовой фазе, вытеснением (напр., острым водяным паром) или комбинацией этих методов. Т. к. времена А. и регенерации не совпадают, подбирают такое число одновременно работающих и регенерируемых адсорберов, чтобы в целом процесс шел непрерывно.

По техн. и экономич. соображениям регенерацию не доводят до конца. Поэтому рабочая емкость адсорбента равна разности между максимально достигаемой в данных условиях А. и кол-вом адсорбата, остающегося в адсорбенте после регенерации. Вследствие этого изотермы А., соответствующие процессу в адсорбере, не должны быть слишком крутыми.

В описанной схеме возможны два вариаита: 1) целевой продукт адсорбируется из газового потока практически полностью, и тогда он содержится в десорбате, откуда его извлекают тем или иным способом; 2) целевой продукт адсорбируется хуже, чем др. компоненты газовой смеси, и тогда он содержится в выходящем газовом потоке. По первому варианту работают, напр., рекуперационные установки на вискозных произ-вах, улавливающие из отходящих газов и возвращающие в цикл CS_2. Производительность таких установок достигает сотен тысяч $м^3$ очищаемого газа в час; адсорбент — активный уголь с не слишком тонкими микропорами, т. е. уголь, в к-ром константа E по ТОЗМ (см. выше) равна 20–25 кДж/моль. Это значение E_0 соответствует не слишком крутой изотерме, что обеспечивает хорошие условия регенерации. Такие угли наз. *рекуперационными*. Десорбцию осуществляют острым водяным паром. Для экономии энергии холодные и газовые горячие потоки пропускают через теплообменники.

Очень важна осушка газов и жидкостей, напр. нефтяных газов перед их переработкой или прир. газов перед транспортировкой; адсорбенты — силикагель или цеолиты. Десорбцию осуществляют нагреванием. Т. к. десорбция цеолита связана с бо́льшими энергозатратами, применяют комбинированный адсорбент: осн. массу влаги поглощают легко регенерируемым силикагелем, а глубокую доосушку — цеолитом.

При тепловой регенерации полный цикл включает А., нагрев адсорбента, его десорбцию и охлаждение. Большое число стадий обусловливает низкую интенсивность и высокую энергоемкость процесса. Поэтому широкое распространение получили т. наз. короткоцикловые установки, весь цикл в к-рых занимает неск. минут. В них газ подается в адсорбер под значит. давлением, к-рое затем сбрасывается, и происходит десорбция. Весь процесс идет почти изотермически (отклонение от изотермичности вызывается только выделением теплоты А. и поглощением теплоты при десорбции). Стадии цикла: А., сброс давления, десорбция, подъем давления. Пример — установки с цеолитом для получения воздуха, обогащенного кислородом.

В установках с *движущимся слоем адсорбента* (в т. наз. гиперсорберах) последний под действием силы тяжести медленно опускается, выводится из ниж. части адсорбера и попадает в т. наз. эрлифт, представляющий собой вертикальную трубу, параллельную адсорбц. колонне. По этой трубе снизу вверх движется поток воздуха, к-рый поднимает зерна адсорбента в верх. часть колонны. Перерабатываемый газовый поток поступает в среднюю часть адсорбера и движется вверх противотоком к адсорбенту. В верхней части колонны непрерывно происходит А., в нижней — регенерация адсорбента (см. также *Адсорбционная очистка*).

В установках с *псевдоожиженным («кипящим») слоем адсорбента* газовый поток, поступающий в адсорбер снизу, приводит адсорбент во взвешенное состояние. При этом резко увеличивается эффективность массообмена между адсорбентом и газом и сокращается длительность А. и десорбции. Такие установки имеют высокую производительность. Их широкому распространению препятствуют высокие требования, предъявляемые к мех. прочности зерен адсорбента (недостаточная прочность обусловливает значит. потери адсорбента вследствие его истирания и уноса из аппарата).

Осн. требования к адсорбентам: большая адсорбц. емкость, т. е. они должны представлять собой дисперсные тела с большой уд. пов-стью или с большим объемом пор; хим. природа пов-сти должна обеспечивать эффективную А. данных в-в в данных условиях; хим. и термич. стойкость, регенерируемость, доступность. Наиб. распространение получили активные угли, ксерогели нек-рых оксидов (силикагели, алюмогели и др.), цеолиты; из непористых адсорбентов — техн. углерод (сажа) и высокодисперсный SiO_2 (аэросил, «белая сажа»).

Области применения адсорбционной техники

На явлении А. основаны мн. способы очистки воздуха от вредных примесей (см. *Газов очистка*), воды (см. *Водоподготовка*), а также сахарных сиропов при сахароварении, фруктовых соков и др. жидкостей в пищ. пром-сти, отработанных смазочных масел. Удаление влаги как вредной

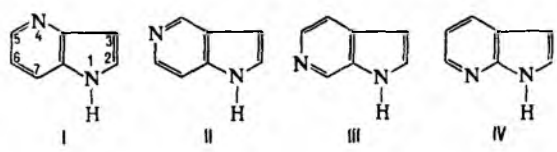
примеси из газов и жидкостей с помощью твердых адсорбентов – одна из важных отраслей адсорбц. техники (см. также *Газов осушка*).

На адсорбц. процессах основано тонкое разделение смесей в-в и выделение из сложных смесей определенных компонентов. Примеры – разделение изомеров алканов с целью получения нормальных углеводородов для произ-ва ПАВ, разделение нефтей при произ-ве моторных топлив. Для газовых смесей адсорбц. методы разделения используют при получении воздуха, обогащенного кислородом (вплоть до почти чистого O_2); во мн. случаях эти методы успешно конкурируют с ректификационным (см. *Воздуха разделение*).

Быстро развивающаяся область применения адсорбц. техники – медицина, где она служит для извлечения вредных в-в из крови (метод гемосорбции) и др. физиол. жидкостей. Высокие требования к стерильности ставят очень трудную задачу подбора подходящих адсорбентов. К ним относятся специально приготовленные активные угли.

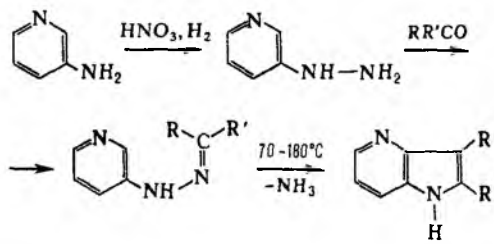
Лит.: Брунауэр С., Адсорбция газов и паров, пер. с англ., т. 1, М., 1948; де Бур Я., Динамический характер адсорбции, пер. с англ., М., 1962; Адсорбция и пористость, под ред. М. М. Дубинина [и др.], М., 1976; Кельцев Н. В., Основы адсорбционной техники, 2 изд., М., 1984; Young D. M., Crowell A. D., Physical adsorption of gases, L., 1962. *М. М. Дубинин, В. В. Сертинский.*

АЗАИНДО́ЛЫ (пирролопиридины, диазаинданы). Различают 4-, 5-, 6- и 7-А. (ф-лы соотв. I–IV). Для них т-ры плавления равны 127–128, 112–113, 136–137 и 106–107 °С, pK_a – 6,94, 8,26, 7,95 и 4,59.

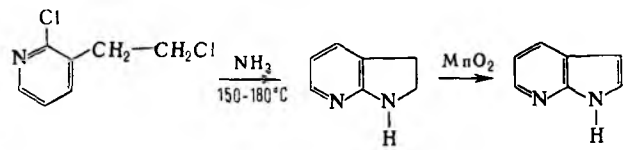


А.– кристаллы; раств. в орг. р-рителях, умеренно – в воде. Устойчивы в кислых и щелочных средах, флуоресцируют. Электроф. замещение идет в положение 3 (реакц. способность изомеров уменьшается в ряду 5-А. > 7-А. > 4-А. = = 6-А.), нуклеоф. замещение – в *орто-* и *пара*-положения к атому N в 6-членном цикле, алкилирование и ацилирование – в положение 1.

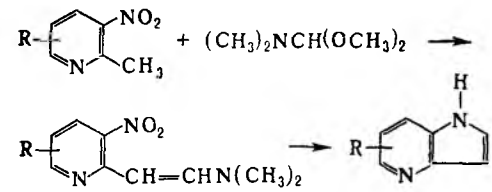
Получают А. из изомерных аминопиридинов аналогично синтезу индолов по Фишеру:



Для синтеза 5- и 7-А. используют также циклизацию соотв. 4- и 2-галоген-3-(β-хлорэтил)пиридинов с NH_3 и аминами, напр.:



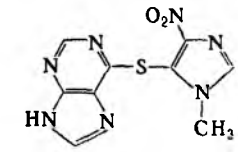
4- и 6-А. получают конденсацией *о*-нитропиколинов с ацеталем диметилформамида:



Некоторые производные А. обладают психотропной активностью (напр., 3-пиперазиноалкил-7-азаиндолы) и гипотензивным действием (напр., оксим 3-ацетил-7-азаиндола).

Лит.: Яхонтов Л. Н., Прокопов А. А., «Успехи химии», 1980, т. 49, в. 5, с. 814–47; Яхонтов Л. Н., «Химия гетероциклических соединений», 1982, № 9, с. 1155–67. *А. В. Довгилевич.*

АЗАТИОПРИ́Н [имуран, 6-(1-метил-4-нитроимидазолил-5)-меркаптопурин], мол. м. 277,27; зеленовато-желтые кристаллы; т. пл. 243–245 °С; практически не раств. в воде, этаноле, легко раств. в воде в присут. едких щелочей. Получают А. обычно взаимод. 6-меркаптопурина с 1-метил-4-нитро-5-хлоримидазолом. А.– иммунодепрессант, цитостатик; в организме нарушает синтез пуриновых оснований. Применяют его для подавления р-ции тканевой несовместимости при пересадках органов и заболеваниях, сопровождающихся «аутоиммунными» процессами (системная красиая волчанка, неспецифический язвенный колит и др.).

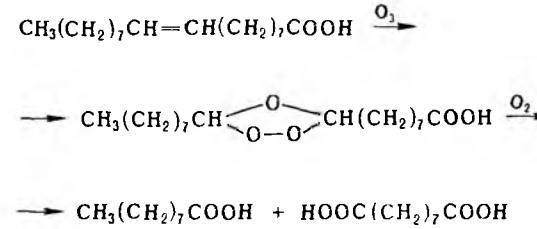


Лит.: Кочергин П. М., Шмидт И. С., «Мед. пром-сть СССР», 1965, № 8, с. 6–8; Утешев Б. С., Бабичев В. А., Ингибиторы биосинтеза антител, М., 1974. *Е. Р. Рубцова.*

АЗЕЛАИ́НОВАЯ КИСЛОТА́ (1,7-гептандикарбоновая к-та) $HOOC(CH_2)_7COOH$, мол. м. 188,23; бесцв. кристаллы; т. пл. 106,5 °С, т. кип. 365 °С (с разл.), 287 °С/100 мм рт. ст., 226 °С/10 мм рт. ст.; d_4^{25} 1,225; μ $8{,}17 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; $\Delta H^0_{сгор}$ – 4777 кДж/моль; K_1 $2{,}81 \cdot 10^{-5}$, K_2 $3{,}85 \cdot 10^{-6}$. Р-римость (г на 100 г р-рителя): в воде – 0,1 (0 °С), 0,24 (20 °С), 2,2 (65 °С); эфире – 2,7 (15 °С). Раств. в этаноле.

Обладает всеми хим. св-вами, характерными для *карбоновых кислот*. Соли и эфиры А. к. наз. азелаинатами. При пиролизе ее нерастворимых в воде солей (напр., Ca, Mn) образуется циклооктанон.

В пром-сти А. к. получают из олеиновой или линолевой к-ты озонолизом или окислением HNO_3, H_2O_2, Cr_2O_3, $KMnO_4$ или др. При озонолизе (комнатная т-ра и нормальное давление) образуется озонид, подвергающийся при 75–120 °С термоокислит. разложению в среде монокарбоновой к-ты (напр., пеларгоновой) с образованием А. к. и пеларгоновой к-ты, напр.:



А. к. вместе с др. к-тами образуется при окислении парафинов (см. *Высшие жирные кислоты*).

Применяется в произ-ве полиамидов, полиэфиров и полиуретанов; алюминиевая соль А. к.– загуститель силоксановых смазок. Нек-рые диэфиры А. к. входят в состав высококипящих жидких теплоносителей. Ди(3,7-диметилоктил)-азелаинат – масло для диффузионных насосов. Полиэфиры на основе А. к. и этиленгликоля применяют при изготовлении бензо- и маслостойких трубопроводов, шлангов, элек-

СВОЙСТВА ЭФИРОВ АЗЕЛАИНОВОЙ КИСЛОТЫ
$ROOC(CH_2)_7COOR$

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}
Диметилазелаинат (R = CH_3)	−21	120/10	1,065	1,4309
Ди(2-этилгексил)азелаинат* [R = $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2$]	−65	237/5	0,915	1,4472
Ди(2-этилбутил)азелаинат [R = $C_2H_5CH(C_2H_5)CH_2$]	−76	230,5	0,934 (25°С)	1,4445
Диизооктилазелаинат** [R = $CH_2C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)CH_3$]	−65	225–244/4	0,918	1,445
Дибутилазеланнат (R = C_4H_9)	−24	164–167/4	0,932 (25°С)	1,4351

* η 17–22 МПа·с (20°С). ** η 20 МПа·с (20°С).

трошнуров. Эфиры А. к. с 2-этилгексанолом – компоненты смазок для поршневых и реактивных двигателей. Дибутил-, диизобутил-, ди(2-этилбутил)-, диизооктил- и ди(2-этилгексил)азелаинаты (см. табл.) – морозостойкие пластификаторы ПВХ, эфиров целлюлозы, каучуков, компоненты морозостойких смазок.

Ниж. КПВ 0,59%; т. самовоспл. 387°С.

Лит.: Фрейдлин Г. Н., Алифатические дикарбоновые кислоты, М., 1978.

Ю. Л. Москович.

АЗЕОТРОПНЫЕ СМЕСИ (азеотропы) (от греч. а- – приставка, означающая отрицание или отсутствие к.-л. свойства, zéō – киплю и tropḗ – поворот, изменение), жидкие смеси, характеризующиеся равенством составов равновесных жидкой и паровой фаз. При их перегонке образуется конденсат того же состава, что и исходный р-р; поэтому А. с. наз. также **нераздельнокипящими**. Наличие А. с. существенно затрудняет разделение жидких смесей и требует применения специальных методов *ректификации*.

А. с. встречаются как в двойных, так и в многокомпонентных системах. Нек-рые в-ва особенно склонны к образованию А. с., особенно с представителями к.-л. одного гомологич. ряда. В многокомпонентных системах можно наблюдать явления **полиазеотропии**, когда гомологи и их изомеры из разл. рядов могут образовывать между собой большое число двух- и многокомпонентных А. с., охватывающих широкий концентрац. интервал.

Известно ок. 10000 систем с А. с., что составляет примерно половину всех изученных смесей. Поэтому изучение св-в систем с азеотропизмом необходимо для построения общего учения о фазовых равновесиях и критич. состоянии. Такие сведения особенно важны для хим. и нефтехим. отраслей пром-сти, поскольку в их исходных материалах, промежуточных или конечных продуктах почти всегда имеются системы с А. с., а технол. процессы часто проводятся при повыш. т-рах и давлениях, т. е. вблизи критич. параметров и в закритич. области.

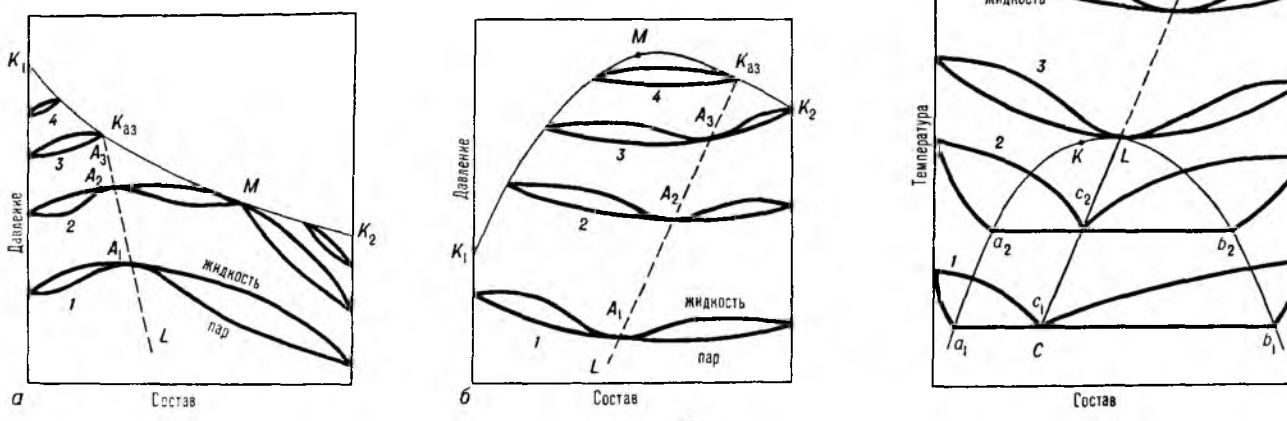
Двухкомпоиентные системы. Кривые зависимости общего давления от состава при постоянной т-ре (изотермы общего давления) имеют максимумы или минимумы (точки A_1, A_2, A_3 на рис. 1). Соответственно на изобарах т-р кипения в этих точках имеются минимумы или максимумы (см. *Коновалова законы*). При максимуме на изотерме (минимуме на изобаре) азеотроп наз. положительным, при минимуме на изотерме (максимуме на изобаре) – отрицательным. Среди двойных систем с А. с. примерно 93% приходится на системы с положит. азеотропами. Известны случаи существования в одной системе двух азеотропов разного знака при *S*-образной изобаре т-р кипения (напр., в системе фторбензол – бензол).

Составы А. с. изменяются с т-рой (давлением). Эта зависимость образует на диаграмме равновесия линию азеотропов (линия $LK_{аз}$ на рис. 1), к-рая может проходить через всю область равновесия жидкость – пар для данной системы вплоть до критич. кривой, отграничивающей область существования равновесия жидкость – пар в двойной системе, но может заканчиваться и ранее. Вдали от критич. кривой, т. е. при поведении паровой фазы, близком к поведению идеального газа, изменение состава А. с. с т-рой определяется соотношением теплот испарения компонентов (см. *Вревского законы*). Изменение состава А. с. с т-рой (давлением) используют для их разделения методом азеотропной ректификации.

А. с. возникают вследствие отклонения поведения системы от поведения, свойственного идеальным р-рам. Названия «положительный» и «отрицательный» азеотроп соответствуют положит. и отрицат. отклонениям от идеальности. А. с. могут образовываться даже при весьма малых отклонениях от идеальности, если изобарич. т-ры кипения обоих компонентов близки между собой. В этих случаях составы А. с. обычно ближе к эквимолярным, чем при значит. различии т-р кипения компонентов, когда А. с. могут распо-

Рис. 2. Диаграмма равновесия жидкость – пар в системе с расслаивающейся жидкой смесью; *aKb* – пограничная кривая равновесия двух жидких фаз; кривые *1–4* – *изобары равновесия*; c_1, c_2 – *составы пара*, равновесного двум жидким фазам a_1b_1 и a_2b_2; *CL* – линия гетероазеотропов.

Рис. 1. Диаграмма равновесия жидкость – пар в двойной системе с положит. (*а*) и отрицат. (*б*) азеотропами; *1–4* – изотермы равновесия жидкой и паровой фаз; A_1, A_2, A_3 – азеотропы; $K_{аз}$ – критич. точка *азеотропа*; $LK_{аз}$ – *линия азеотропов*; *M* – точка, соответствующая температурному минимуму (*а*) и температурному максимуму (*б*) на критич. кривой, соотв. $K_1K_{аз}MK_2$ и $K_1MK_{аз}K_2$.



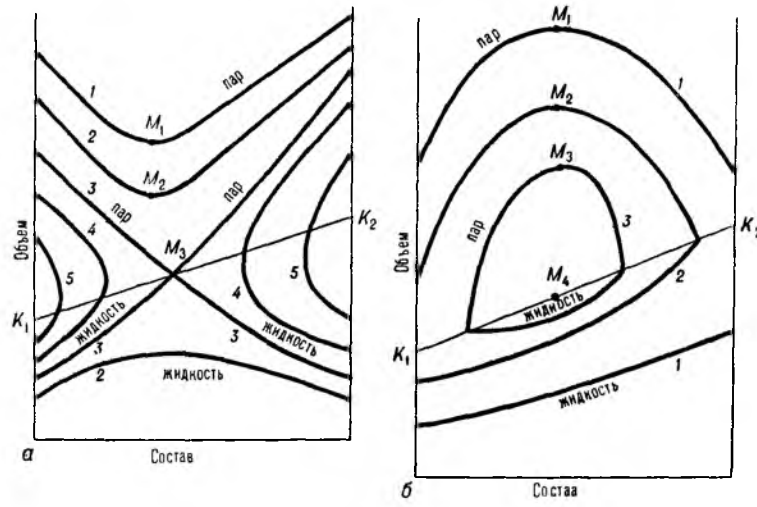


Рис. 3. Диаграммы равновесия жидкость–пар в координатах объем–состав для двойной системы с положит. (*а*) и отрицат. (*б*) азеотропами; *1–5* – изотермы равновесия жидкой и паровой фаз; M_1, M_2, M_3 – минимумы (*а*) и максимумы (*б*) на изотерме паровой фазы; изотерма *3* соответствует температурному минимуму M_3(*а*) и температурному максимуму M_4(*б*) на критич. кривой, соотв. $K_1M_3K_2$ и $K_1M_4K_2$.

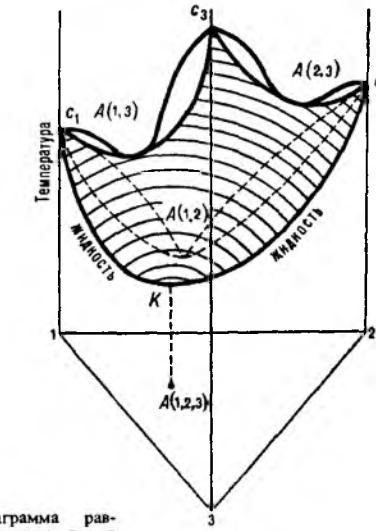


Рис. 4. Диаграмма равновесия жидкость–пар в системе с *тройным* положит. азеотропом K состава A(1, 2, 3) и тремя двойными азеотропами A(1, 2), A(2, 3), A(1, 3). Заштрихована изобарич. пов-сть равновесной жидкой фазы.

лагаться и на концах концентрац. интервала системы, вблизи чистых компонентов. При составе, близком к 100% одного из компонентов, азеотроп наз. тангенциальным или почти тангенциальным.

Общих методов, позволяющих предсказать возможность образования в данной системе А. с. и ее параметры (состав, т-ру кипения, давление пара), пока не существует, поэтому применяют ряд приближенных методов.

В расслаивающихся жидких смесях, т. е. при трехфазном равновесии жидкость–жидкость–пар, могут существовать т. наз. гетероазеотропы (псевдоазеотропы). В этих случаях составы равновесных паровых фаз (c_1, c_2 на рис. 2) лежат внутри интервала концентраций равновесных жидких фаз (a_1b_1, a_2b_2 на рис. 2). При перегонке двухфазной жидкой смеси любого состава конденсат будет иметь постоянную концентрацию до тех пор, пока в кубе сохраняются обе жидкие фазы. Т-ра кипения такой смеси при этом ниже т-р кипения чистых компонентов. Полная аналогия с описанными выше истинными А. с., или гомоазеотропами, наблюдается лишь при равенстве общего состава двухфазной жидкой смеси составу равновесного с ней пара. При повышении т-ры линия составов паровой фазы (линия CL) пересекает пограничную кривую равновесия жидкость–жидкость (точка L); тогда вместо гетероазеотропов в системе появятся гомоазеотропы (линия LM).

Отличит. черты систем с азеотропизмом не исчерпываются существованием в них А. с., главная особенность к-рой состоит в том, что в термодинамич. отношении она ведет себя как чистое в-во независимо от числа компонентов. Наличие А. с. оказывает влияние на св-ва системы и за пределами существования азеотропной смеси. Особенно отчетливо это проявляется в объемном поведении системы. Из-за того что на изотермах общего давления пара имеются экстремумы, изотерма объема для паровой фазы обязательно имеет минимум у систем с положит. азеотропом и максимум у систем с отрицат. азеотропом (точки M_1, M_2, M_3 на рис. 3). При этом составы, соответствующие экстремумам, вследствие неидеальности паровой фазы не совпадают с составами А. с. При положит. азеотропе критич. состояние достигается сначала для смеси и на критич. кривой появляется температурный минимум, в к-ром равновесие жидкость–пар распадается на две области (точка M_3 на рис. 3, *а*). В одной из них в нек-ром интервале т-р еще

сохраняется А. с.; точка соприкосновения линии азеотропов с критич. кривой наз. критич. точкой азеотропа $K_{аз}$ (рис. 1, *а*). С повышением т-ры эти области постепенно уменьшаются, стягиваясь к критич. точкам чистых компонентов. При отрицат. азеотропе область равновесия жидкость–пар сохраняется при т-рах выше критич. т-р чистых компонентов, располагаясь в средней части концентрац. интервала (рис. 1, *б* и 3, *б*). При дальнейшем повышении т-ры эта область стягивается в точку, отвечающую максимуму т-ры на критич. кривой (точки M на рис. 3, *б*).

Термодинамич. поведение систем с А. с. резко отличается от поведения простых систем и в закритич. области. Зависимости объема, энтальпии и энтропии газовой смеси от состава при постоянных т-ре и давлении (изотермы-изобары) при составе, близком к $K_{аз}$, имеют точки перегиба с вертикальной касательной. Значения этих величин изменяются с концентрацией очень сильно. Так, в системе аммиак–этан мольный объем газовой смеси при ничтожном изменении состава возрастает почти вдвое. Изотермы-изобары вышеуказанных величин проходят, кроме того, через резко выраженные максимумы. Эти и др. особенности систем с А. с. распространяются на значит. интервал т-р и давлений в закритич. области. Поэтому использование ур-ний состояния, применяемых обычно к газовым смесям в области невысоких т-р и давлений, невозможно, если нет сведений о наличии (или отсутствии) в данной системе А. с. и о пределах ее существования.

Тройные системы. Добавление к двойной неидеальной системе третьего компонента может как уменьшить, так и увеличить ее неидеальность. Поэтому в тройной системе может не быть тройного азеотропа и при наличии А. с. в двойных системах, составляющих данную тройную. И наоборот, тройной азеотроп может появиться при отсутствии в двойных системах А. с., причем вероятность появления тройного азеотропа тем больше, чем больше число А. с. в двойных системах.

В тройных системах встречаются три типа А. с. Положит. азеотроп характеризуется максимумом на изотермич. пов-сти давления пара (соотв. минимумом на изобарич. пов-сти т-р кипения) в треугольной диаграмме равновесия (рис. 4). Эта диаграмма показывает зависимость концентраций компонентов, при к-рых имеется равновесие жидкость–пар, от т-ры (при постоянном давлении) или давления (при

постоянной т-ре). Составы тройной системы представлены концентрац. треугольником. Изобарич. пов-сть $c_1A(1,2)c_2A(2,3)c_3A(1,3)K$ для равновесных жидких фаз имеет тройную А.с. в точке K. Концентрация А.с. соответствует точке $A(1,2,3)$ на треугольнике составов. Положит. А.с. образуется в тех случаях, когда в исходных двойных системах имеются только положит. азеотропы [на рис. 4 каждая двойная система имеет азеотропы в точках $A(1,2)$, $A(2,3)$, $A(1,3)$]. Отрицат. А.с. образуется, когда в системе имеются только отрицат. двойные азеотропы. Ей соответствует минимум на изотермич. пов-сти общего давления (максимум на изобарич. пов-сти т-р кипения).

Третий тип тройного азеотропа возникает, если в исходных двойных системах имеются азеотропы противоположных знаков. Тогда на изобарич. пов-сти т-р кипения (изотермич. пов-сти общего давления) образуется седловина, хребтовая линия к-рой имеет экстремум. Система в точке этого экстремума ведет себя как А.с., к-рая наз. седловинным азеотропом. В зависимости от соотношения числа положит. и отрицат. азеотропов в исходных двойных системах встречаются двуположительно-отрицательные (напр., в системе хлороформ–ацетон–метанол) и, значительно реже, двуотрицательно-положительные (напр., в системе хлороформ–бромистый изопропил–этилформиат) седловинные азеотропы. Встречаются они также и в многокомпонентных системах.

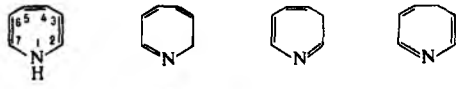
Составы тройных А.с. изменяются с т-рой (давлением). Соответствующая зависимость изображается пространств. кривой в изобарич. (изотермич.) призме. Кривая может доходить до критич. пов-сти системы, отграничивающей область существования двухфазного равновесия жидкость–пар, но может заканчиваться и ранее. Объемное поведение тройных систем очень сложно. Оно определяется не только наличием тройного азеотропа и его типом, но и типами двойных А.с. в исходных системах, поскольку обусловленные последними особенности св-в не исчезают скачком с прибавлением третьего компонента.

Эксперим. исследования систем с тройными А.с. очень трудоемки. Поэтому большую роль здесь играют теоретич. представления о возможных видах диаграмм состояния. Широко используется для этого правило азеотропии, к-рое качественно связывает кол-во и типы двойных и тройных азеотропов в системе. Поскольку в тройных системах изобарич. поверхности т-р кипения имеют хребты и впадины, то для проведения ректификации удобными становятся выделенные ими отдельные области параметров.

Лит.: Свентославский В., Азеотропия и полиазеотропия, пер. с англ., М., 1968; Огородников С. К., Лестева Т. М., Коган В. Б., Азеотропные смеси. Справочник, Л., 1971; Маленко Ю. И., Молоденко П. Я., Диаграммы трехкомпонентных азеотропных систем, Л., 1975; Хазанова Н. Е., Системы с азеотропизмом при высоких давлениях, М., 1978; Хазанова Н. Е., Сомийская Е. Э., Захарова А. В., «Ж. физ. химии», 1981, т. 55, № 10, с. 2640–42.

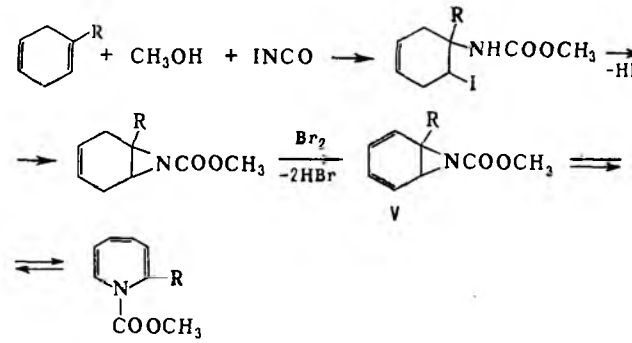
Н. Е. Хазанова.

АЗЕПИ́Н (азациклогептатриен). Теоретически возможны 4 изомера: 1*H*-А., 2*H*-А., 3*H*-А. и 4*H*-А. (соотв. ф-лы I–IV), однако ни один из них не выделен. Среди производных А. (для их молекул характерна конформация ванны) устойчивость уменьшается в ряду: 3*H*-А. > 1*H*-А. > 4*H*-А. > 2*H*-А.

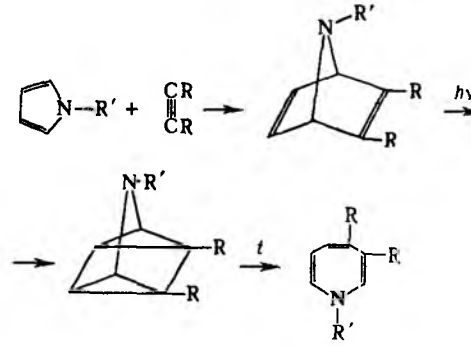


I II III IV

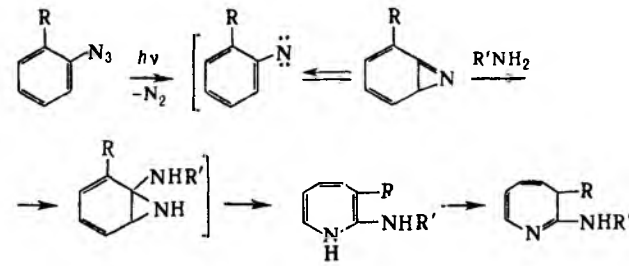
Производные 1*H*-А. устойчивы при наличии электроноакцепторного заместителя у атома N. Они легко димеризуются, образуя аддукты в диеновом синтезе с тетрацианэтиленом (но не реагируют с малеиновым ангидридом и азодикарбоновым эфиром). Общий метод получения: взаимод. 1,4-циклогексадиенов с иодизоцианатом и спиртом с образованием производных азаноркарадиена (V), к-рые находятся в таутомерном равновесии с метоксикарбонил-1*H*-азепинами (равновесие обычно сдвинуто вправо), напр.:



Их синтезируют также взаимод. бензола или его замещенных с нитренами или термич. перегруппировкой азаквадрициклен, получаемых фотоизомеризацией аддуктов диенового синтеза пирролов с ацетиленами:



Все известные производные 3*H*-А. имеют заместители в положении 2; присоединение к ним по двойной связи идет гл. обр. в положения 1 и 2. 2-Амино-3*H*-А. получают разложением арилазидов в присут. аминов:



4*H*-А. синтезируют из аддуктов ненасыщенных триазинов с дифенилциклопропенами, образующихся в р-ции Дильса–Альдера. Однако при нагр. они превращаются в более устойчивые производные 3*H*-А.

Нек-рые производные А., гл. обр. частично гидрированные N-замещенные дибензазепины, используют в медицине как антидепрессанты.

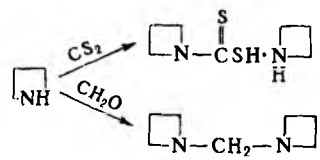
Лит.: Иванский В. И., Химия гетероциклических соединений, М., 1978, с. 486–93; *Общая органическая химия*, пер. с англ., т. 8, М., 1985, с. 708–36.

В. Р. Скварченко.

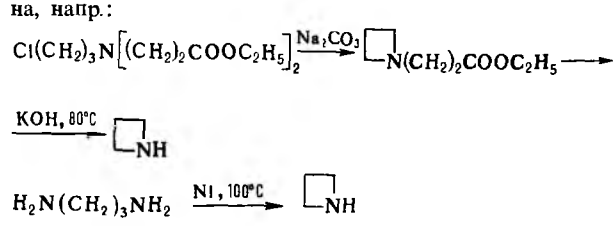
АЗЕТИДИ́Н (триметиленимин), мол. м. 57,11; бесцв. жидкость с запахом аммиака; т. кип. 62 °С/730 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,8436; n_D^{20} 1,4229; смешивается с водой и спиртами в любых соотношениях. А.–сильное основание, при 25 °С pK_a 11,29. Алкилируется, ацилируется и нитрозируется по атому N. Реагирует с сероуглеродом и формальдегидом:



Характерны также р-ции с раскрытием цикла при действии нуклеофилов. Так, при взаимод. А. с галогеноводородными к-тами образуются γ-гидрокси- и γ-галогенпропиламины, с H_2O_2 – акролеин и NH_3. Раскрытие цикла происходит также при полимеризации А. и его четвертичных солей.



А. может быть получен циклизацией производных γ-галогенпропиламина, 3-аминопропанола или триметилендиамина, напр.:



2-Азетидинон (наиб. изученное производное А.) – фрагмент молекул пенициллинов и цефалоспоринов.

Лит.: Cromwell N. H., Phillips B., «Chem. Rev.», 1979, v. 79, № 4, p. 332–58; Comprehensive heterocyclic chemistry, pt 5, v. 8, L., 1984, p. 238.

Е. Г. Тер-Габриэлян.

АЗИ́ДЫ АРИЛСУЛЬФОКИСЛО́Т (арилсульфонилазиды), соединения общих ф-л $ArSO_2N_3$ и $N_3SO_2—A—SO_2N_3$, где Ar – фенил и его замещенные, A – дифенилен, гидроксидифенилен, сульфонодифенилен и др. Наиб. изучены азиды незамещенных ароматич. моно- и дисульфокислот.

СВОЙСТВА АРИЛСУЛЬФОНИЛАЗИДОВ

Показатель	Бензолсульфонилазид (порофор ДФ-8, азид СБ) $C_6H_5SO_2N_3$	*п*-Хлорбензолсульфоинлазид (порофор ЧХЗ-6А) $ClC_6H_4SO_2N_3$	4,4′-гидроксидибензолсульфоиилазид (диазид СДО) $N_3SO_2C_6H_4OC_6H_4SO_2N_3$
Цвет	Светло-красный	Бесцв.	Бесцв.
Мол. м.	183,18	218,62	380,55
Т. пл., °С	95–97*/2 мм рт. ст.	36–38	97–98
Т. разл., °С	140–160	110–140	160–166
d_4^{20}	1,3500	—	—
Газовое число, $см^3/г$	133	150	123–128

* Т-ра кипения.

А. а. – высококипящие маслянистые жидкости или низкоплавкие кристаллы (см. табл.). Хорошо раств. в орг. р-рителях, не раств. в воде. Разлагаются при 110–170 °С до α-дисульфонов $ArSO_2—SO_2Ar$ и N_2. Энергично взаимод. с нуклеоф. реагентами. Превращают сильные СН-кислоты в присут. оснований в диазосоединения. С RNHLi и RMgBr дают азиды RN_3. С илидами фосфора $>P^+—C^-<$ образуют диазосоединения или замещенные 1,3,5-триазины (в зависимости от строения илида), с асимметричными литийдиалкилгидразидами – триазены. С непредельными соед. вступают в циклоприсоединение. Под действием Zn в CH_3COOH восстанавливаются в $ArSO_2NH_2$. См. также *Азиды органические.*

Получают А. а. взаимод. арилсульфонилхлоридов с NaN_3 при т-ре ок. 20 °С или арилсульфонилгидразидов с $NaNO_2$ в CH_3COOH при 0–20 °С.

п-Толуолсульфонилазид (т. пл. 22 °С) используют в орг. синтезе. Многие А. а. – эффективные *порообразователи* (газовые числа приведеиы в табл.) для силоксановых и др. каучуков (вулканизуемых пероксидами), ПВХ, сополимеров винилхлорида, резии и эпоксидных смол.

А. Ф. Коломиец, Н. Д. Чкаников.

АЗИ́ДЫ МЕТА́ЛЛОВ (пернитриды металлов), соединения, содержащие одну или неск. групп $—N_3$. Известны: простые азиды $M(N_3)_n$ (*n* – степень окисления металла М), представляющие собой соли азотистоводородной к-ты HN_3; двойные, в к-рых группы $—N_3$ соединены с атомами двух или более металлов [напр., $K_2Cd(N_3)_4$]; смешанные, содержащие, помимо группы $—N_3$, др. анион [напр., $Zn(N_3)Cl$]; комплексные, в к-рых азидная группа входит во внутр. координац. сферу металла (напр., $[Mn(N_3)_4]OR$). Относительно хорошо изучены только азиды щелочных и щел.-зем. металлов, Ag, Tl, Cu, Pb и нек-рых других.

Группа $—N_3$ линейна (см. *Азиды органические*). Тип связи $M—N_3$ преим. ионный; степень ионности возрастает при переходе от тяжелых металлов (Pb, Ag, Tl) к 3*d*-металлам и далее к щел.-зем. и щелочным.

СВОЙСТВА АЗИДОВ МЕТАЛЛОВ

Азид	Кристаллич. решетка	Пространств. группа	Т. пл., °С	Р-римость, г в 100 г воды	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль
LiN_3	Гексагон.	*R3m*	813	66,41 (18 °С)	7,3
NaN_3	Гексагон.*	*R3m*	—	28,0 (0 °С)	21,3
KN_3	Тетрагон.	*I4/mcm*	354	107,1 (16 °С)	–1,7
RbN_3	Тетрагон.	*I4/mcm*	321	—	4,2
CsN_3	Тетрагон.	*I4/mcm*	326	224,2 (0 °С)	–19,6
$Ca(N_3)_2$	Ромбнч.	*Fddd*	140–160**	45,0 (15 °С)	14,2
$Sr(N_3)_2$	Ромбич.	*Fddd*	—	45,83 (15 °С)	2,5
$Ba(N_3)_2$	Моноклинная	$P2_1/m$	220**	17,0 (17 °С)	22,2
α-$Pb(N_3)_2$	Ромбич.	*Pnma*	350**	0,023 (18 °С)	482,0

* Параметры решетки: $a = 0{,}3646$ нм, $c = 1{,}5214$ нм. Число формульных единиц в ячейке $z = 3$. ** Т-ра разложения (со взрывом).

А. м. – кристаллы (см. табл.). Они неустойчивы: во мн. случаях при трении, ударе, нагревании, действии света разлагаются со взрывом (иногда взрыв происходит даже при использовании влажного А. м. или его р-ра). Только азиды щелочных металлов (кроме Li) могут разлагаться при нагр. без взрыва.

Азиды тяжелых металлов плохо раств. в воде, азиды щелочных металлов – хорошо и в р-ре проявляют св-ва, характерные для солей слабых одноосновных к-т. При действии на А. м. окислителей они разлагаются, напр.: $NaN_3 + NOCl \rightarrow NaCl + N_2O + N_2$. Водород восстанавливает А. м. в присутствии катализаторов (Pt, амальгама Al) до амидов металлов и N_2 или до свободного металла, NH_3 и N_2.

Исходное соед. для синтеза всех А. м. – азид натрия, к-рый получают действием N_2O на расплав $NaNH_2$ при 200 °С: $2NaNH_2 + N_2O \rightarrow NaN_3 + NaOH + NH_3$. Он м. б. синтезирован также взаимод. $NaNO_3$ с $NaNH_2$ или Na_2O со смесью газообразных N_2O и NH_3. Другие А. м. обычно получают обменной р-цией солей металла с NaN_3 в водиом р-ре.

Анализируют А. м. окислением группы $—N_3$ иодом в водном р-ре ($2N_3^- + I_2 + 2H^+ \rightarrow 2HI + 3N_2$) с послед. определением объема выделяющегося N_2^-. Они м. б. определены также путем осаждения N_3 в виде AgN_3 или отгонкой газообразной HN_3, образующейся при действии к-т на р-ры азидов, с послед. поглощением HN_3 р-ром KOH.

Азиды тяжелых металлов, из к-рых наиб. важен *свинца азид*, – инициирующие ВВ. Азид Na используют для получения орг. и неорг. азидов, особо чистого азота, как *порообразователь*. Нек-рые азиды [напр., CsN_3, $Ba(N_3)_2$, $Sr(N_3)_2$] – промежут. соед. при получении особо чистых металлов.

Лит.: Багал Л. И., Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ, М., 1975; Energetic materials, v. 1–2, N. Y., 1977.

П. М. Чукуров.

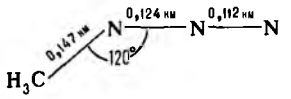
АЗИ́ДЫ ОРГАНИ́ЧЕСКИЕ, производные азотистоводородной к-ты HN_3, в к-рой атом Н замещен на орг. радикал. Азидогруппа $—N_3$ м. б. связана с атомом С, напр. в алкил- и арилазидах (диазоиминосоединениях) RN_3, ацилазидах (диазоимидах) $RC(O)N_3$, или с гетероатомом, напр. в *азидах арилсульфокислот*. Азиды (А.) могут содержать неск. азидогрупп в молекуле.

Названия А. образуют, прибавляя к названию радикала окончание «азид», напр. CH_3N_3 – метилазид, $C_6H_5C(O)N_3$ – бензоилазид, или ставя перед названием соединения, радикал к-рого входит в А., приставку «азидо»,

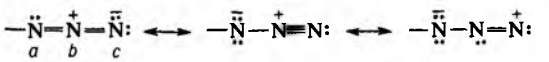
напр. $C_6H_5N_3$ – азидобензол, $HC(O)CH_2N_3$ – азидоацетальдегид.

Многие А. (особенно содержащие более 25% азидного азота) легко разлагаются; при сильном нагревании или ударе взрываются. А. раств. в орг. р-рителях, плохо – в воде.

Азидогруппа линейна. Ее конфигурация на примере CH_3N_3 приведена ниже:



Строение группы $—N_3$ промежуточное между тремя предельными структурами с преобладающим вкладом первых двух:

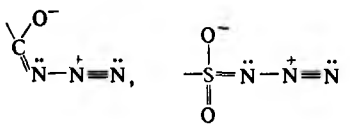


Атом N_b имеет гибридизацию *sp*, N_a – sp^2, N_c – sp^x ($1 < x < 2$).

В алифатич. соед. группа $—N_3$ проявляет отрицат. индукционный эффект. С ароматич. кольцом может вступать в р, π- или π,π-сопряжение, проявляя соотв. положит. или слабоотрицат. мезомерный эффект; константы Гаммета $\sigma_м$ 0,37, $\sigma_п$ – 0,08, $\sigma_п^+$ – 0,54, $\sigma_п^-$ – 0,11. Основные св-ва проявляет атом N_a.

В ИК-спектрах арил- и алкилазидов проявляются асимметричные и симметричные валентные колебания в областях 2135–2090 и 1300–1270 $см^{-1}$. В УФ-спектрах алифатич. А. имеются два максимума, напр. для $C_4H_9N_3$ при 285 и 215 нм (ε_λ 25 и 500 соотв.).

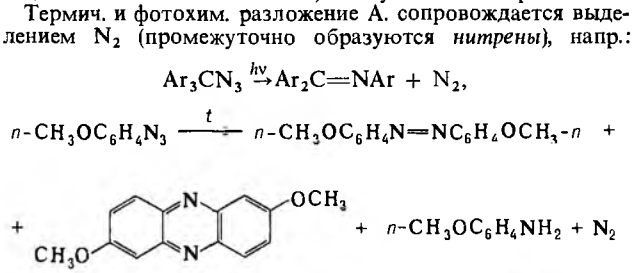
При наличии в молекуле А. ацильной, эфирной или сульфонильной группы, сопряженной с азидогруппой, степень двоесвязанности связи $N—N_2$ понижается, облегчая ее разрыв:

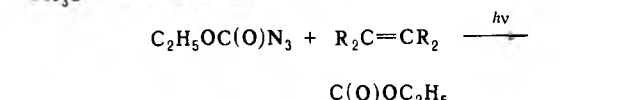


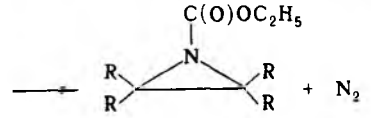
Такие А. менее стабильны, т-ры разложения их ниже, а реакционная способность выше, чем у алкил- и арилазидов.

Термич. и фотохим. разложение А. сопровождается выделением N_2 (промежуточно образуются *нитрены*), напр.:

$$Ar_3CN_3 \xrightarrow{h\nu} Ar_2C{=}NAr + N_2,$$

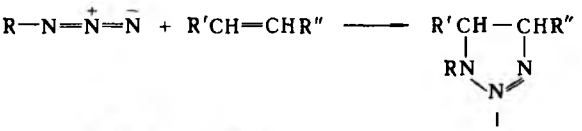


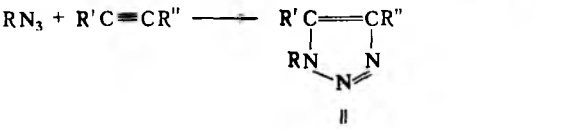




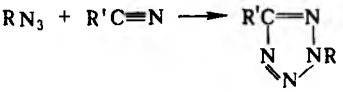
Отщепление N_2 от ацилазидов при 20–150 °C в средах от нейтральной до сильнокислой сопровождается внутримол. перегруппировкой с образованием изоцианатов, к-рые мгновенно взаимод. с р-рителем, напр. со спиртом образуют уретаны (см. *Курциуса реакция*).

В результате 1,3-диполярного циклоприсоединения А. к ненасыщенным соед. (диполярофилам) при т-рах ниже т-ры разложения А. образуются Δ^2-1,2,3-триазолины (ф-ла I) и 1,2,3-триазолы (II), напр.:

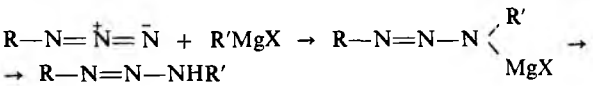




Циклоприсоединение А. к нитрилам приводит к тетразолам:



Алкил- и арилазиды при взаимод. с реактивом Гриньяра превращаются в диазоаминосоединения:



Ацилазиды гидролизуются разб. водными р-рами к-т или оснований до карбоновых к-т и HN_3.

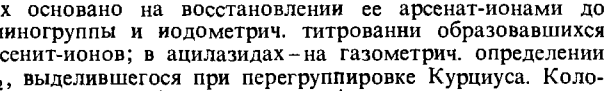
А. получают действием NaN_3 на алифатич. и ароматич. галогенсодержащие соед. [RHal, RSO_2Hal, RC(O)Hal], напр.: RHal + NaN_3 → RN_3 + NaHal. Арилазиды синтезируют также по р-ции:

$$[ArN{=}N]^+Hal^- + NaN_3 \rightarrow ArN_3 + N_2 + NaHal$$

Нитрозирование арилгидразинов или гидразидов карбоновых к-т приводнт соотв. к арил- или ацилазидам, напр.:

$$ArNH—NH_2 + HONO \rightarrow ArN_3 + H_2O.$$

Азидоформиаты получают при 0 °C в среде хлороформа:



Количеств. определение азидогруппы в арил- и алкилазидах основано на восстановлении ее арсенат-ионами до аминогруппы и иодометрич. титровании образовавшихся арсенит-ионов; в ацилазидах – на газометрич. определении N_2, выделившегося при перегруппировке Курциуса. Колориметрически и фотометрически А. определяют по интенсивно красному окрашиванию с солями Fe(III).

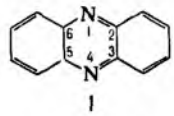
А. используют для стерилизации масел (напр., бензилазид, толилазид), как ацилирующие агенты аминокислот, в синтезе полипептидов, аминов (см. *Шмидта реакция*) и многих азотсодержащих ароматич. и гетероциклич. соединений. 2-Азидо-4-метилтио-6-изопропиламино-*сим*-триазин (азипротрин) – гербицид.

Лит Общая органическая химия, пер с англ, т 3, М, 1982, с 313 25, L'Abbe G, «Chem Revs», 1969, v 69, № 3, p 345–63, Hedayatullah M, Hugueny J, «Synth Commun», 1981, v 11, № 8, p 643–46 *Р Я Попова*

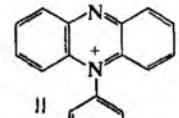
АЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ (диазиновые красители), производные 1,4-диазина (пиразина), конденсированного в положениях 2, 3 и 5, 6 с кольцами бензола (феназин; ф-ла I), нафталина или др. ароматич. углеводорода. У большинства А. к. один из атомов N гетероцикла соединен с арильным (чаще всего фенильным) остатком; такие красители являются производными N-фенилфеназония (ф-ла II).

Простейшие А. к. относятся к основным и кислотным красителям. Они обычно красного, фиолетового, синего или голубого цвета; известны, но не имеют практич. значе-

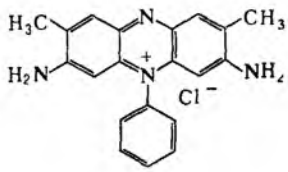
ия желтые, зеленые и серые А. к. Типичные представители – основной красный краситель сафранин Т (ф-ла III) и кислотный темно-голубой (IV). Цвет А. к. углубляется от красного к фиолетовому и синему при алкилировании и особенно при арилировании аминогрупп, а также при замене бензольных колец нафталиновыми. При действии восстановителей А. к. образуют неокрашенные *лейкосоединения*; окислители, в т. ч. O_2 воздуха, превращают лейкосоединения в исходные А. к. Сильные к-ты и р-ры щелочей обычно резко изменяют цвет А. к.; менее чувствительны к таким воздействиям производные N-фенилфеназония.



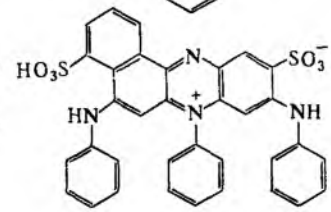
I



II

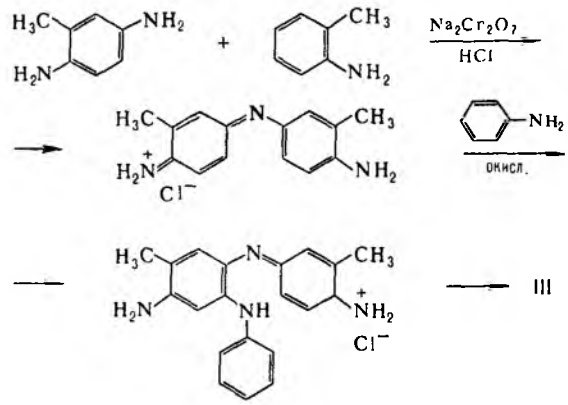


III



IV

А. к. получают чаще всего циклизацией и окислением индаминов, содержащих первичную или вторичную аминогруппу в *орто*-положении к центральному атому N. Так, сафранин Т получают из смеси 2,4-толуилендиамина, *о*-толуидина и анилина, к-рую в водном слабокислом р-ре окисляют сначала на холоду, а затем при кипячении:



Кислотный темно-голубой получают окислением смеси 1,3-*бис*-(фениламино)нафталин-8-сульфокислоты и 4-аминодифениламин-2-сульфокислоты.

Основные А. к. отличаются яркостью и большой красящей способностью, но окраски неустойчивы к действию света и мокрым обработкам. Поэтому такие А. к. не используют в текстильной пром-сти; их применяют при окраске бумаги (это основное назначение и сафранина Т) и кожи, а также как окислит.-восстановит. индикаторы, десенсибилизаторы, активную среду в лазерах. Кислотные А. к. содержат не менее двух сульфогрупп. Они более светостойки и используются для крашения шерсти. О более сложных А. к. см. *Индулины*, *Нигрозины*, *Оксидационные красители* (в т. ч. *анилиновый черный*). Пиразиновый цикл содержат также нек-рые сернистые красители и полициклич. кубовые красители.

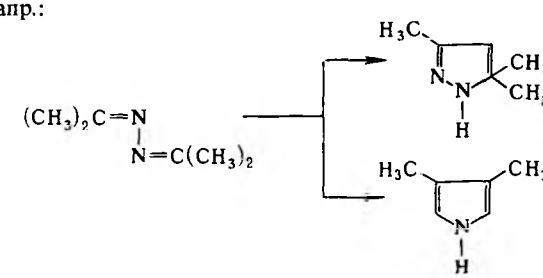
Ассортимент А. к. во всем мире включает ок. 60 представителей. Поиски новых А. к. проводятся гл. обр. для ср-в новой техники, напр. лазерной.

Красно-фиолетовый А. к. (мовеин) был первым пром. синтетич. красителем, полученным из кам.-уг. сырья (1856; У. Перкин-старший). Этот А. к. вскоре, однако, был вытеснен более прочными и экономичными красителями.

М. А. Чекалин.

АЗИ́НЫ, 1) 6-членные гетероциклич. соединения, у к-рых в кольце содержится хотя бы один атом N. Азиновые циклы могут включать др. гетероатомы или быть конденсированы с др. циклами. К А. с одним атомом N в кольце (моноазинам) относятся, напр., *пиридин* и *хинолин*, к диазинам – *пиридазин*, *пиримидин*, *пиразин*, *фталазин*, *феназин* (см. также *Триазины*). Иногда термин «А.» понимают более узко, относя к этим соед. только те гетероциклы, к-рые содержат в кольце не менее двух атомов N.

2) Производные гидразина общей ф-лы $RR'C{=}N{-}N{=}CR'R$, где R и R' – орг. радикалы или атомы водорода. Низшие алифатич. А. – жидкости, высшие алифатич. и ароматич. – кристаллы. Они не раств. в воде, раств. в орг. р-рителях. Почти все окрашены, многие флуоресцируют (нек-рые – при добавлении к-т). С HCl дают окрашенные соли. Легко присоединяют Cl_2, Br_2, HCl. С гидразином образуют гидразоны. При нагр. превращаются в производные этилена с выделением азота. Обработка безводными кислотами дает пиразолины или пирролы, напр.:



Получают А. взаимод. карбонильных соед. с гидразином в водной или спиртовой среде (выход 70–90%):

$$RR'CO + H_2N{-}NH_2 \rightarrow [RR'C{=}N{-}NH_2] \xrightarrow{RR'CO} \rightarrow RR'C{=}N{-}N{=}CR'R$$

Скорость р-ции зависит от типа карбонильного соед. и уменьшается в ряду: альдегиды > алкилкетоны > > алкиларилкетоны > диарилкетоны. Несимметричные А. получают также взаимод. гидразонов с кетиминами, напр.:

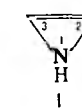
$$CH_3CH{=}N{-}NH_2 + (C_6H_5)_2C{=}NH \rightarrow \rightarrow CH_3CH{=}N{-}N{=}C(C_6H_5)_2$$

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 560–71; там же, т. 8, М., 1985, с. 15–331.

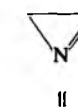
В. Р. Скварченко.

АЗИРИДИ́Н, то же, что *этиленимин*.

АЗИРИ́НЫ. Существуют в виде двух изомеров: 1*H*-А. и 2*H*-А. (соотв. ф-лы I и II). В отличие от хорошо изученного 2*H*-А. и его производных, 1*H*-А. известны лишь в виде интермедиатов или побочных продуктов, напр. в р-циях присоединения нитренов к алкинам, вакуумного пиролиза триазолинов.

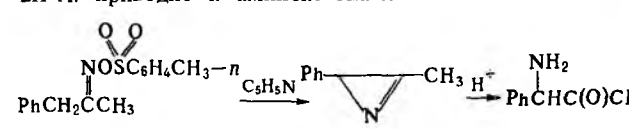


I

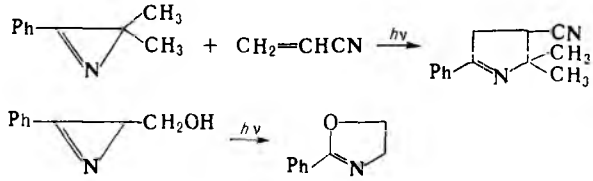


II

Большинство алкил- и арил-2*H*-А. – нестабильные, дурно пахнущие, раздражающие кожу в-ва. Не обладают основными св-вами и не раств. в разб. HCl; разлагаются конц. HCl. Катализируемый к-тами гидролиз 2*H*-А. приводит к аминокетонам:

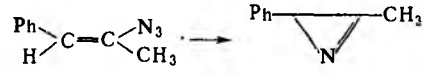


В безводной $HClO_4$ производные 2H-А. ведут себя как карбкатионы $PhC(=NH)\overset{+}{C}H_2(CH_3)_2$. *Присоединение* хлорангидридов и ангидридов карбоновых к-т по связи C=N дает N-ацил-2*H*-замещенные азиридины, к-рые в мягких условиях перегруппировываются в оксазолины или ациклич. соединения. Восстановление 2*H*-А. с помощью $LiAlH_4$ – удобный *и* стереоспецифич. *синтез цис*-азиридинов; каталитич. гидрирование (катализаторы – Pd/C, Ni-Ренея) сопровождается расщеплением связи C=N. 3-Арил- и 3-амино-2*H*-А. димеризуются под действием карбонилов металлов VI гр., давая производные пиррола или индола. Реакционноспособная двойная связь в 2*H*-А. легко участвует как 2π-компонента в диеновом синтезе. При фотолизе *арил*-2*H*-А. *претерпевают* необратимое раскрытие цикла с образованием 1,3-диполярных нитрил-илидов, к-рые легко вступают во внутри- или межмолекулярное 1,3-диполярное циклоприсоединение, напр.:



Термолиз 2*H*-А. сопровождается обычно раскрытием связи C=N.

Общий метод синтеза 2*H*-А.–парофазный пиролиз α-винилазидов при 100–120 °C или их фотолиз в атмосфере N_2 при – 30 °C, напр.:



В связи с нестабильностью большинства 2*H*-А. р-ции с ними проводят путем их генерирования в реакц. среде.

Лит Общая органическая химия, пер с англ, т 8, М, 1985, с 687-97, Chemistry of heterocyclic compounds, v 42, pt 1, N Y–L, 1983

АЗОБЕНЗО́Л, см. *Азосоединения.*

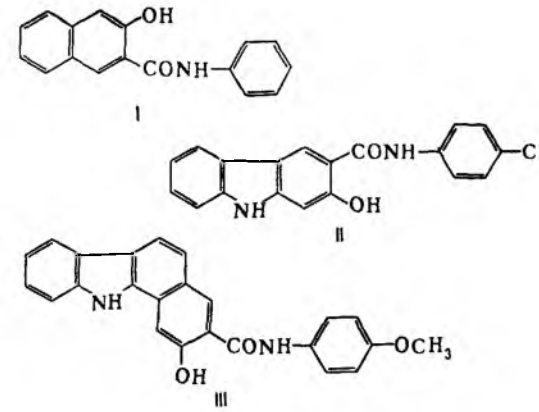
АЗОГЕ́НЫ (холодные, ледяные, азоидные красители, компоненты для холодного крашения), принятое в СССР назв. продуктов, применяемых для синтеза *азокрасителей* непосредственно на волокнистых материалах. А. дают высокопрочные окраски от желтого до черного цвета. Важнейшие А.–азотолы, азоамины, диазоли и диазаминолы (названия, принятые в СССР).

Азотолы – азосоставляющие. Наиб. применение имеют ариламиды 3-гидрокси-2-нафтойной к-ты (см. табл.), особенно азотол А (ф-ла I).

АЗОТОЛЫ–АРИЛАМИДЫ 3-ГИДРОКСИ-2-НАФТОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Марка	Заместитель в ариламидном остатке (см ф-лу I)	Положение заместителя
А	—	—
ДМА	OCH_3	2
	OCH_3	5
МНА	NO_2	3
ОТ	CH_3	2
ПА	OCH_3	4
ХА	Cl	5
	OCH_3	2

В названиях азотолов буквы после слова «азотол» означают природу амина, входящего в состав ариламида 3-гидрокси-2-нафтойной к-ты (напр., А – анилин, МНА – *м*-нитроанилин, ОТ – *о*-толуидин), или цвет красителя, получаемого с участием данного азотола. Азотолы этой группы синтезируют нагреванием 3-гидрокси-2-нафтойной к-ты с анилином или его замещенными в орг. р-рителе (обычно хлорбензоле) в присут. PCl_3. Используют их гл. обр. для получения красновато-оранжевых, алых и красных цветов, реже черных и коричневых.



I

II

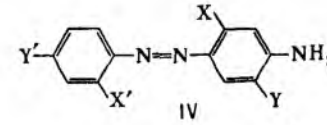
III

Для окраски в желтый цвет применяют азотолы, представляющие собой ариламиды β-кетокислот, чаще всего ацетоуксусной, а также бензоилуксусной к-ты, напр. азотол 2Ж – продукт взаимод. 4-хлор-2,5-диметоксианилина с дикетеном или ацетоуксусным эфиром. Коричневые и черные окраски получают, используя азотолы К и Ч (производные карбазола; ф-лы соотв. II и III), темно-зеленые – ариламиды 3-гидрокси-2-антраценкарбоновой к-ты, ярко-зеленые – производные фталоцианина Cu (см. *Фталоцианиновые красители).*

Азотолы – кристаллич. в-ва; практически не раств. в воде, хорошо раств. в этаноле, пиридине, плохо – в эфире. При нагр. с водными р-рами щелочей образуют р-римые в воде соли.

Азоамины – первичные ароматич. амины, применяемые в кач-ве диазосоставляющих, напр. 2-нитроанилин (азоамин оранжевый О), 2-*хлор*-5-*трифторметиланилин* (азоамин ярко-оранжевый К), 4-нитро-2-аминотолуол (азоамин алый Ж), 4-хлор-2-аминотолуол (азоамин красный С). В названиях азоаминов после слова «азоамин» и указания цвета ставят букву, обозначающую оттенок наиб. важного красителя, получаемого с участием данного азоамина.

На предприятиях текстильной пром-сти азоамины диазотируют, р-р полученного диазосоединения наносят на ткань, пропитанную р-ром азотола и щелочи. Для крашения в цвета от желтого до бордо обычно используют замещенные анилина и *о*-толуидина, содержащие не менее одного электроноакцепторного заместителя, чаще всего NO_2 и Cl, реже CN, CF_3, SO_2R, $SO_2N(R_2)$ и др. Наличие этих групп обеспечивает и прочность окрасок. Азоамины часто содержат группы CH_3 и OCH_3, углубляющие цвет окрасок; OCH_3 повышает также яркость. Для крашения в темно-фиолетовые, коричневые и черные цвета применяют азоамины, содержащие, кроме группы NH_2, арилазогруппу, значительно углубляющую цвет окрасок, напр.:



IV

Азоамин темно фиолетовый К $X=Y'=CH_3$, $X'=NO_2$, $Y=OCH_3$

Азоамин коричневый $X=CH_3$, $X'=Cl$, $Y=OCH_3$, $Y'=NO_2$

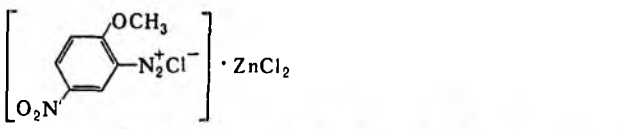
Азоамин черный К $X=Y=OCH_3$, $X'=H$, $Y'=NO_2$

Для крашения в синий цвет чаще всего применяют 4-амино-4′-метоксидифениламин (азоамин синий О).

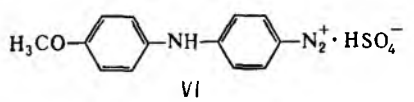
Азоамины – кристаллич. в-ва, плохо раств. в воде (лучше раств. их соли минер. к-т), хорошо – в этаноле, пиридине и др. орг. р-рителях. Применение азоаминов связано с необходимостью их диазотирования; эта операция не характерна для текстильных предприятий и технически относи-

тельно сложна. Поэтому большое значение приобрели диазоли, получаемые из азоаминов на заводах, производящих красители.

Диазоли – стойкие формы диазосоединений. Чаще всего это двойные соли диазония с $ZnCl_2$, напр. диазоль алый К (ф-ла V), а также соли с ароматич. сульфокислотами, обычно нафталин-1,5-дисульфокислотой, реже соли диазония с HBF_4. Необходимость превращения диазосоединений в диазоли вызвана взрывоопасностью и неустойчивостью первых при хранении как в твердом состоянии, так и в виде конц. р-ров. Для большей взрывобезопасности стабилизир. соли диазония смешивают еще и с наполнителями, напр. с Na_2SO_4 или $Al_2(SO_4)_3$ в соотношении 1 : 1. Нек-рые наиб. устойчивые соляно- или сернокислые соли диазония стабилизируют только смешением с наполнителем; так получают диазоль синий О (VI).



V



VI

Названия диазолей строятся по тому же принципу, что и азоаминов. Диазоли – кристаллич. в-ва; хорошо раств. в воде. При нагр. и ударе могут воспламеняться; их пылевоздушные смеси взрывоопасны. При удалении из диазолей наполнителей промывкой водой они становятся взрывоопасными. Хранить диазоли можно при 20–25 °С.

Диазаминолы – эквимолярные смеси азотолов с диазоаминосоединениями (триазенами). Последние синтезируют, диазотируя азоамины и действуя на получеиные соли диазония аминами-стабилизаторами:

$$ArN_2^+Cl^- + HNRR' \rightleftarrows ArN{=}N{-}NRR' + HCl.$$

В процессе крашения при нагр. в кислой или нейтральной среде р-ция идет справа налево; катион диазония на волокне быстро образует с азотолом, входящим в состав диазаминола, нерастворимый азокраситель, а амин-стабилизатор, хорошо р-римый в воде, смывается с ткани в виде соли Na.

Диазоаминосоединения достаточно хорошо раств. в воде; они не взрывоопасны и устойчивы при хранении. Т. к. кислая среда вызывает коррозию оборудования, большее применение нашли диазоаминосоединения, распадающиеся на исходные составляющие в нейтральной среде при 103–105 °С (в названиях диазаминолов, содержащих такие диазоаминосоединения, стоит буква Н).

Устойчивость диазоаминосоединений тем больше, чем выше основность аминов-стабилизаторов и чем ниже основность азоаминов. Поэтому при получении диазаминолов исходят из не слишком основных аминов-стабилизаторов и не очень малоосновных азоаминов.

Амины-стабилизаторы должны содержать группы COOH и (или) SO_3H, придающие им (а следовательно, и диазоаминосоединениям) р-римость в воде и снижающие основность. Если стабилизатором служит первичный амин, возможно таутомерное превращение диазоаминосоединения (*а*):

$$ArN{=}N{-}NHR \rightleftarrows ArNH{-}N{=}NR.$$
$$\quad a \qquad\qquad\quad б$$

При нагр. *б* распадается, давая катион диазония RN_2^+, содержащий группы COOH и (или) SO_3H и образующий водорастворимый краситель. Во избежание этого в кач-ве стабилизаторов обычно применяют вторичные амины, значительно реже первичные (они должны быть менее основны, чем азоамины); наиб. часто используемые стабилизаторы – 4-(или 5)-сульфо-2-аминобензойные к-ты и их N-моноалкилпроизводные, 2-(N-β-гидроксиэтиламино)бензоиная и 2-(N-глициламино)бензойная к-ты, метиламиноуксусная к-та (саркозин), метиламиноэтансульфокислота (метилтаурин).

Азоамины, наиб. часто используемые для синтеза диазаминолов, – оранжевый О, красные К, С и 4С (соотв. 2-нитроанилин, 5-хлор-2-метоксианилин, 4-хлор-2-аминотолуол и 2-нитро-2-аминотолуол).

Диазаминолы вводят в состав печатных красок, предварительно смешав их в теплой воде с NaOH для растворения азотола, р-рителем (этанол, целлозольв или мочевина) и антиоксидантом – Na-солью *м*-нитробензолсульфокислоты (лудигол) Окраску напечатанной ткани проявляют при 103–105 °С в течение 3–5 мин.

А. применяют для крашения и печатания тканей из хлопка и вискозного волокна. Азоамины и азотолы используют также для синтеза азокрасителей, особенно азопигментов.

Холодное крашение введено в практику в 1880 (азосоставляющей служил β-нафтол, диазосоставляющей – *п*-нитробензолдиазоний).

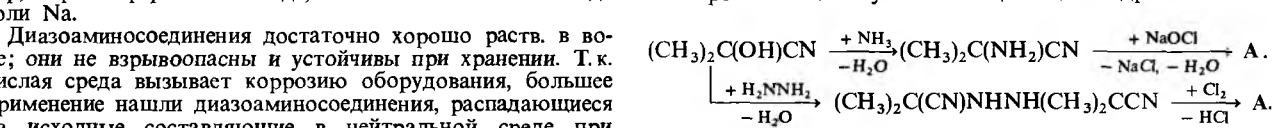
Лит Емельянов А Г, Продукты для азондного крашения в текстильной промышленности, М, 1967, Красители для текстильной промышленности, М, 1971, Степанов Б И, Введение в химию и технологию органических красителей, 2 изд., М, 1977

М А Чекалин

2,2′-АЗО-*бис*-ИЗОБУТИРОНИТРИЛ (динитрил азоизомасляной к-ты, порофор N) $(CN)(CH_3)_2CN{=}NC(CH_3)_2(CN)$, мол м. 164,21; бесцв. кристаллы; т. пл. 105–106 °С (с разл); очень плохо раств. в воде, плохо – в спирте и эфире. Р-римость А. (г на 100 г р-рителя при 25 °С): в акрилонитриле – 38, хлороформе – 25, метиленхлориде – 40, метилметакрилате – 10.

Для А. наиб. характерно термич. разложение с элиминированием N_2 и образованием цианоизопропильных радикалов $(CH_3)_2C(CN)$. Р-ция сопровождается рекомбинацией радикалов с образованием неустойчивого кетенимина $(CH_3)_2C(CN)N{=}C{=}C(CH_3)_2$ и тетраметилсукцинодинитрила $(CH_3)_2C(CN){-}{-}(CN)C(CH_3)_2$. Разложение происходит практически с постоянной скоростью, является р-цией первого порядка и мало зависит от природы р-рителя. Константы скорости р-ции ($k \cdot 10^4$, $с^{-1}$) при 80 °С в ксилоле, уксусной к-те, диметиланилине, додецилмеркаптане и изобутаноле соотв. равны 1,53; 1,52; 1,83; 1,46 и 1,72. Энергия активации (в ксилоле) 131 кДж/моль.

В пром-сти А. получают из ацетонциангидрина:



А – один из важнейших инициаторов свободнорадикальной полимеризации и теломеризации (напр., стирола, винилхлорида и винилиденхлорида, акрилатов и метакрилатов, акрилонитрила, диенов), порообразователь в произ-ве пенопластов и пористых резин. Инициирование А. в отличие от бензоилпероксида не сопровождается окислением.

А достаточно устойчив при 0–5 °С, но при более высоких т-рах склонен к самовозгоранию. Взрывается от сильного удара или трения; т. самовоспл. паров 240 °С, ниж. КПВ пылевоздушной смеси 5,2 г/м^3. При хранении А. защищают от прямых солнечных лучей и источников тепла.

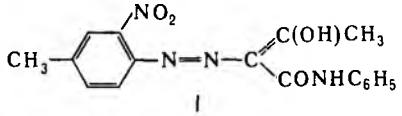
Лит Прайер У, Свободные радикалы, пер с англ, М, 1970, Девис Д, Перрет М, Свободные радикалы в органическом синтезе, пер с англ, М, 1980

С К Смирнов

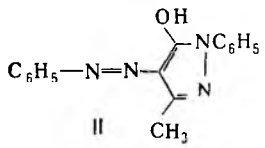
АЗОКРАСИ́ТЕЛИ, характеризуются наличием в молекуле одной или неск. азогрупп —N=N—, связывающих остатки ароматич. или гетероароматич. соед. друг с другом или с остатками соед, имеющих активные CH_2-группы. Молекулы содержат также электронодонорные заместители, напр. OH, NH_2, $N(CH_3)_2$, OCH_3, $NHCOCH_3$, чаще всего вместе с электроноакцепторными (NO_2, CN, SO_2CH_3 и т. п) и (или) атомами галогенов, реже – только электро-

ноакцепторные. Получают А. способами, общими для всех *азосоединений*, гл. обр. *азосочетанием*.

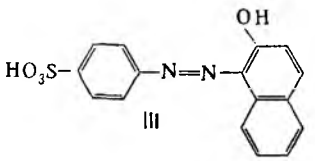
По числу азогрупп в молекуле различают моно-, дис- и полиазокрасители (соотв. моно-А., дис-А., поли-А.). Цвет моно-А. определяется хим. строением связанных азогруппой остатков (различающихся структурой и размерами π-электронной сопряженной системы), числом и положением в них заместителей. Наиб. практически важные моно-А., содержащие один электронодонорный заместитель, имеют след. цвета: желтый – производные бензолазоацетоацетариламидов, пиразолоназобензола и азобензола, напр. пигмент желтый светопрочный (ф-ла I), жирорастворимый желтый 3 (II); оранжевый и красный – производные соотв. нафталиназобензола и азонафталина, напр. кислотный



I

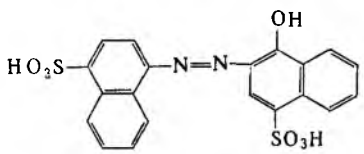


II

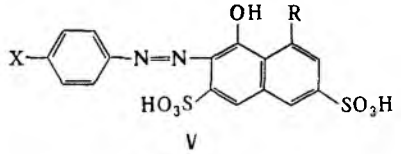


III

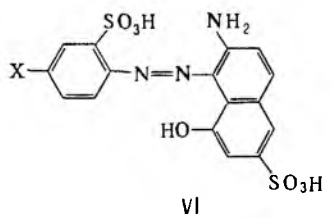
оранжевый (III) и кислотный красный 2С (IV). Углубление цвета достигается увеличением π-электронной системы и усилением ее поляризации след. способами: заменой электронодонорных заместителей на более сильные или введением дополнит. заместителей (напр., как в моно-А. общей ф-лы V; см. ниже); введением электроноакцепторных заместителей в остаток диазосоставляющей (VI); применением в качестве диазосоставляющей аминов гетероциклич. ряда. Моно-А. общей ф-лы V могут иметь оранжево-красный (X = H, R = H), ярко-красный (X = H, R = = $NHCOCH_3$), синевато-красный (X = H, R = NH_2), красно-фиолетовый (X = CH_3CONH, R = OH), фиолетовый (X = = NH_2, R = OH) и голубой [X = $(CH_3)_2N$, R = OH] цвета; моно-А. общей ф-лы VI – рубиновый (X = NH_2) и фиолетовый (X = NO_2).



IV

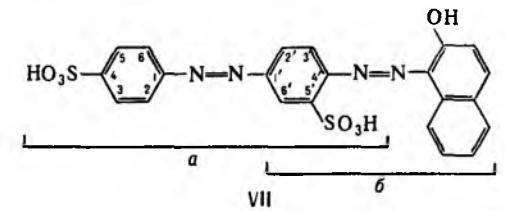


V



VI

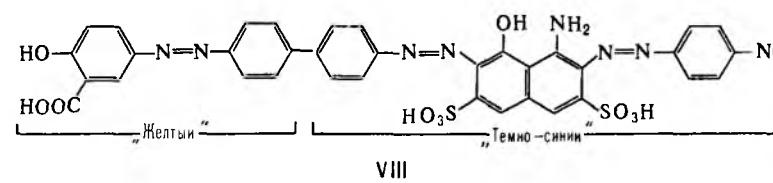
Цвет дис- и поли-А. зависит также от наличия сопряжения между азогруппами. Возникновение единой сопряженной системы углубляет цвет по сравнению с цветом каждого моно-А., остаток к-рого входит в состав дис- и поли-А. и к-рый образован из тех же исходных компонентов, взятых в том же порядке, что и при получении последних, а также по сравнению с цветом смеси этих моно-А. Напр., дис-А. (ф-ла VII) – алого цвета; моно-А. – желтого (VII, *а*; со-



VII

держит в положении 4′ группу NH_2) и оранжевого (VII, *б*) цветов, смесь их – желто-оранжевого цвета. Обычно цвет поли-А. углубляется при увеличении числа сопряженных азогрупп до 4; при большем числе азогрупп цвет повышается из-за нарушения плоскостности молекулы (увеличение углов поворота вокруг простых связей Ar—N при удлинении молекулы), приводящего к нарушению сопряжения.

Во многих дис- и поли-А. цепь сопряжения разорвана, напр., как в красителях типа ArN=NAr′—X— —Ar″N=N—Ar‴, где X = O, S, CH_2, CONH и т.п. или отсутствует (поворот Ar′ и Ar″ делает молекулу неплоской). Части молекулы, разделенные фрагментом X, поглощают свет независимо друг от друга. Цвет таких красителей приблизительно соответствует цвету смеси А., к-рые могли бы образоваться при разрыве молекулы по X. Напр., поли-А. VIII окрашен в зеленый цвет, соответствующий смеси составляющих его желтого моно-А. и темно-синего дис-А.



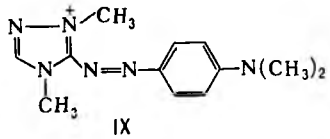
VIII

В зависимости от р-римости, хим. природы и особенностей взаимод. с окрашиваемыми материалами А. делят на след. группы:

1. Пигменты (азопигменты) – гл. обр. моно-А. и дис-А. (напр., I); не содержат кислотных (SO_3H, COOH), основных [NH_2, $(CH_3)_2N$ или др.], ониевых [$(CH_3)_2\overset{+}{N}$ и др.] групп и поэтому не раств. в воде; высокопрочные пигменты не раств. также в большинстве орг. р-рителей и пластмассах. Как правило, молекулы пигментов содержат NO_2, Cl, CH_3, CH_3O, $(C_2H_5)_2NSO_2$ и др. заместители. Иногда пигменты наносят на минер. субстраты, напр. $Al(OH)_3$, $BaSO_4$, мел, часто с добавками минер. наполнителей для понижения интенсивности окраски.

2. Жиро-, спирто- и ацетонорастворимые А. (напр., II) по хим. строению аналогичны пигментам, но обычно не содержат NO_2 и Cl; не раств. в воде, хорошо раств. в орг. р-рителях, моторных топливах, жирах, маслах и т.п.

3. Дисперсные А. – обычно моно-А.; плохо раств. в воде, раств. в орг. р-рителях и полимерах.



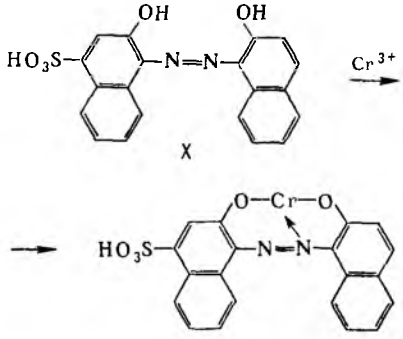
IX

4. Основные и катионные А. содержат в молекуле основные или ониевые группы, напр. красный А (IX); раств. в воде с образованием цветных катионов.

5. Кислотные А.–чаще всего моно-А. и дис-А., содержащие одну или неск. групп SO_3H, напр. красители ф-л III и IV; раств. в воде с образованием цветных анионов.

6. Лаки (азолаки)–не р-римые в воде соли (обычно Ba или Ca) нек-рых кислотных А. Применяются для тех же целей, что и пигменты.

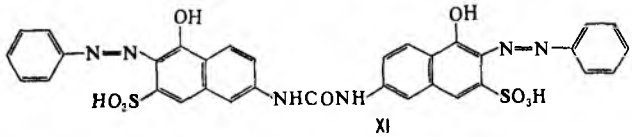
7. Хромовые (протравные) А. характеризуются наличием групп SO_3H (реже COOH), придающих р-римость в воде, и в *орто-орто'*-положениях к азогруппе–групп OH, NH_2 или COOH, к-рые при крашении могут образовывать с Cr^{3+} внутрикомплексные соединения; пример–хромовый



X

сине-черный (X). В нек-рых хромовых А. группы OH и COOH содержатся в одном ароматич. ядре в *орто*-положении друг к другу. При крашении хромовыми А. белковых волокон атом Cr связывает в комплекс молекулы А. и белка (напр., кератина шерсти) по его функц. группам (COOH, OH, NH_2), в результате чего возрастает устойчивость окрасок.

8. Прямые А.–в основном дис-А. и поли-А., напр. прямой ярко-оранжевый (XI). Обладают сродством к целлюлозным волокнам благодаря ван-дер-ваальсовому взаимод. и водородным связям между группами красителя (OH и NH_2, атомы N гетероциклов и особенно NH—CO) и группами OH целлюлозы.



XI

9. Активные А. обычно раств. в воде; содержат группировки, к-рые при крашении вступают в хим. р-цию с молекулами субстрата, с образованием ковалентных связей, благодаря чему окраски устойчивы к мокрым обработкам и трению.

10. Азогены–нерастворимые А., образующиеся непосредственно на волокне сочетанием диазосоединений с азосоставляющими.

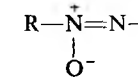
11. Металлсодержащие А.–внутрикомплексные соединения А. с Cu^{2+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, реже с Ni^{2+} и Fe^{2+}. Исходные А. содержат группировки, характерные для хромовых А. По св-вам и способам применения относятся к кислотным, дисперсным, активным и прямым красителям. Окраски отличаются повышенной светостойкостью и другими ценными свойствами.

А. включают представители всех цветов и оттенков и почти всех групп по техн. применению, просты в произ-ве и применении и относительно дешевы. На их долю приходится более половины всех производимых красителей по ассортименту и примерно 25–50% (в разных странах) по тоннажу. Применяются А. для крашения прир. и синтетич. волокон, кожи, бумаги, резины, пластмасс, как пигменты для лаков и красок, при изготовлении цветных карандашей и др.

Лит. см. при ст. *Азосоединения* *Б. И. Степанов.*

АЗОКСИБЕНЗО́Л, см. *Азоксисоединения.*

АЗОКСИСОЕДИНЕ́НИЯ, имеют общую формулу



где R и R'–орг. радикалы. Существуют в виде двух изомеров:



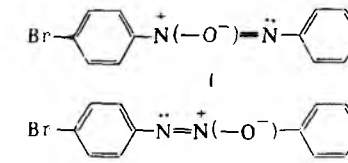
цис-Изомер *транс*-Изомер

цис-Изомеры менее устойчивы и при нагр. переходят в *транс*-форму. Для несимметричных A_+ возможна изомерия положения: $RN(O^-)=NR'$ и $RN=N(O^-)R'$.

Хорошо изучены лишь ароматич. А.–обычно желтые кристаллы нейтрального характера. Простейший представитель–азоксибензол ($R = R' = C_6H_5$): т. пл. 36 °C; d_4^{20} 1,246; n_D^{20} 1,6644; раств. в спирте (17,5 г в 100 г при 16 °C), эфире, лигроине.

В ИК-спектрах А. имеется сильная полоса валентных колебаний N—O при частотах 1310–1250 $см^{-1}$, в электронных спектрах алифатич. А.–полоса $\pi \rightarrow \pi$-перехода средней интенсивности в области 220 нм и малоинтенсивная полоса $n \rightarrow \pi$-перехода в области 250–290 нм. Сопряжение с ароматич. кольцами сдвигает полосы поглощения ароматич. А. в длинноволновую область, причем полосы $n \rightarrow \pi$-переходов обычно перекрываются более интенсивными полосами $\pi \rightarrow \pi$-переходов.

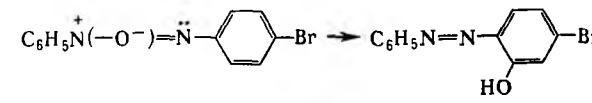
В мягких условиях, а также электрохимически А. восстанавливаются в азосоединения RN=NR', в более жестких условиях [напр., действием $(NH_4)_2S$]–в гидразосоединения RHN—NHR' и далее с расщеплением связи N—N в первичные амины RNH_2 и $R'NH_2$. А. способны к электроф. замещению, напр.: $C_6H_5\overset{+}{N}(O^-)=NC_6H_5 + Br^+ \rightarrow C_6H_5\overset{+}{N}(O^-)=NC_6H_4Br + H^+$. Электрофил вступает в ядро, связанное с атомом N, несущим неподеленную пару



I

II

электронов. Поэтому, напр., изомер ф-лы I бромируется (N создает повыш. электронную плотность в ядре и свободно наиб. выгодное *пара*-положение), а изомер ф-лы II–нет. При нагр. в кислой среде ароматич. А. претерпевают термич. перегруппировку с образованием *п*-гидроксиазосоединений (перегруппировка Валлаха): $C_6H_5\overset{+}{N}(O^-)=NC_6H_5 \rightarrow n\text{-}HOC_6H_4N=NC_6H_5$, а при облучении ртутной лампой–перегруппировку с образованием *о*-гидроксиазосоединений, напр.:



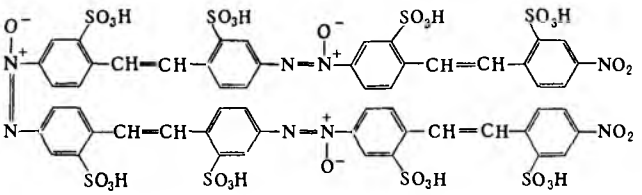
А. получают: окислением азосоединений в мягких условиях, напр. под действием H_2O_2: $RN=NR + [O] \rightarrow RN(-O^-)=NR$ (в случае несимметричных азосоединений образуется смесь изомеров положения); восстановле-

нием нитросоединений в щелочной среде действием CH_3ONa, As_2O_3 или др

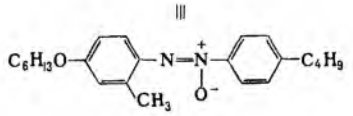
$$RNO_2 + [H] \rightarrow RNO + RNHOH \rightarrow$$
$$\rightarrow R\overset{+}{N}(-O^-)=NR + H_2O,$$

взаимод нитрозосоединений с замещенными гидроксиламина по схеме предыдущего способа (в случае разл R образуются изомеры положения)

Нек-рые ароматич А применяют как красители, напр прямой желтый К (ф-ла III), а также как активные компоненты жидких кристаллов, напр соед ф-лы IV



III



IV

Лит Общая органическая химия пер с англ т 3 М 1982 с 207 и посл *Б И Степанов*

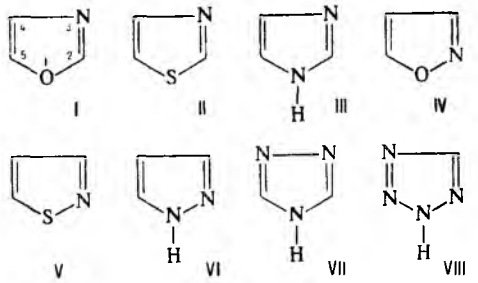
АЗОЛЫ, 5-членные гетероароматич соед, имеющие в цикле не менее двух гетероатомов, из к-рых, по крайней мере, один – атом N, а также би- и полициклич соед, включающие азольный цикл Осн представители – *оксазол* (ф-ла I), *тиазол* (II), *имидазол* (III), *изоксазол* (IV), *изотиазол* (V), *пиразол* (VI), *сим-триазол* (VII), *тетразол* (VIII), из конденсированных систем – *бензимидазол бензотиазол, бензотриазол* А с двумя гетероатомами, содержащие атом N в положении 2, относят к 1,2-А, в положении 3 – к 1,3-А

Все А – ароматич 6π-электронные системы Для А, имеющих атомы Н, связанные с атомом N, характерна прототропная таутомерия Такие А – довольно сильные к-ты, образуют соли с ионами металлов, кислотность возрастает в ряду имидазол < триазол < тетразол В то же время все А – основания (pK_a для III – 7,0, для VI и VII – 2,5, для IV – 1,3), образуют с к-тами азолиевые катионы, в к-рых сохраняется ароматич сопряжение, с алкилирующими агентами дают четвертичные соли Термич устойчивость А уменьшается с увеличением числа атомов N в цикле

А устойчивы к действию к-т и окислителей По отношению к электроф агентам они менее активны, чем их 5-членные аналоги с одним гетероатомом, но более активны, чем пиридин Это обусловлено образованием связи электроноакцепторного атома N с электроф агентом, что приводит к дезактивации цикла В ряду 1,2-А замещение идет в положение 4, для 1,3-А – в положение 5 При действии нуклеоф агентов оксазол, тиазол, изотиазол, а также N-алкилированные имидазол и пиразол подвергаются С-депротонированию 1,2-А – по положению 5, 1,3-А – по положению 2 Действие бутиллития, в частности, приводит к образованию металлоорг соединений

1,2-А получают конденсацией 1,3-дикарбонильных соед с нуклеоф агентами (гидразин, гидразингидрат и их производные), а также по р-ции 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилоксидов или диазоалканов к ацетиленам 1,3-А синтезируют циклизацией 1,4-дикарбонильных соединений

К производным А относятся нек-рые природные биологически активные в-ва (витамины B_1 и B_{12}), синтетич лек препараты (амидопирин, анальгин, гистидин, гистамин, сульфатиазол и др)



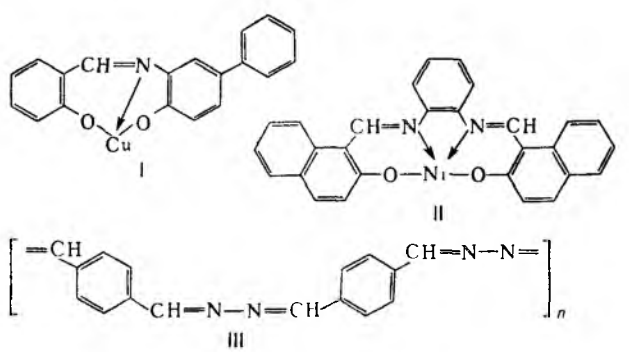
I II III IV V VI VII VIII

Лит Джоуль Дж Смит Г Основы химии гетероциклических соединений пер с англ М, 1975 с 326 52 Соколов С Д, «Успехи химии», 1979 т 48, № 3 с 533–62 Общая органическая химия, пер с англ, т 8, М 1985 с. 429–88, там же т 9, М, 1985 с. 442–57 *Б И Горин*

АЗОМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ, содержат в молекуле азометиновый мостик $\rangle C{=}N{-}$, входящий в систему сопряженных двойных связей По структуре и цвету (чаще всего они желтого цвета) занимают промежут положение между азокрасителями ($-N{=}N-$) и метиновыми красителями ($\rangle C{=}CH-$) Поскольку связь C=N легко гидролизуется в кислой среде, А к не получили большого распространения для крашения тканей Их используют в цветной фотографии, т к проявленные и высушенные пленки и отпечатки в дальнейшем не подвергаются мокрым обработкам А к, содержащие в ароматич ядре группы OH в *орто*-положении к азометиновому мостику, при обработке солями металлов (Cu, Cr, Ni, Co, Fe и др) дают нерастворимые комплексы, многие из к-рых (особенно *бис*-азометины) – хорошие пигменты

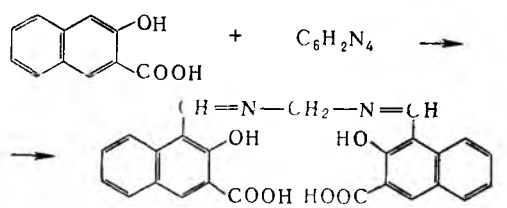
А к получают след способами

1 Взаимод ароматич альдегида с ароматич амином, диамином или гидразином при умеренном нагревании в водной среде с послед добавлением соли металла, если требуется получить комплекс Так могут быть получены пигменты ф-л I и II Хороший пигмент (III) – продукт поликонденсации терефталевого альдегида с гидразином – м б получен непосредственно на текстильном материале



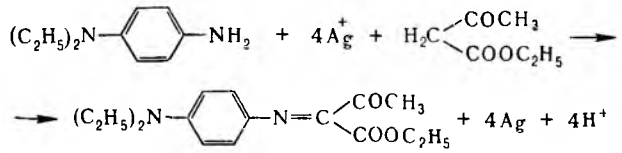
I II III

2 Взаимод ароматич гидроксисоединения с гексаметилентетрамином

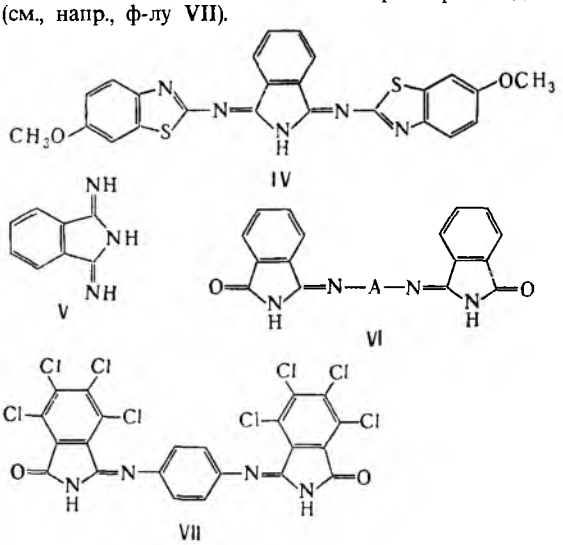


Особый метод образования А к применяется в цветной фотографии ароматич амин и соед, содержащее активную метиленовую группу, подвергают совместному окислению

При этом метиленовая компонента находится в галогенсеребряном эмульсионном слое фотоматериала, а амин – в проявляющем р-ре, окислителем служит экспонированный на свету AgHal. Краситель образуется в засвеченных местах эмульсии. Упрощенный пример:



Азометиновые пигменты относятся в осн. к двум группам: *о*-гидроксиальдегидные (ф-лы I – II) и изоиндолиновые. В последних атом углерода азометиновой связи принадлежит гетероциклу. Пигменты типа IV получают нагреванием в спиртовой среде 1,3-дииминоизоиндолина (V) с 2 молями ароматич. амина, к-рым служит в случае красного IV 2-амино-6-метоксибензотиазол. Аналогично из 2-аминобензимидазола или 2-аминобензоксазола получают желтые пигменты. Более прочные пигменты образуются из тетрахлоризоиндолина. Пигменты типа VI получают из 3-имино-1-оксоизоиндолина и ароматич. диаминов, таких, как дианизидин, диаминопиридины. Но и в этом случае наиб. значение имеют пигменты на основе тетрахлоризоиндолинона (см., напр., ф-лу VII).



Азометиновые пигменты выпускают под торговыми назв. палиотоли (ФРГ), иргазины (Швейцария). Их используют в произ-ве лакокрасочных материалов, для крашения пластмасс и полиолефиновых волокон, в полиграфии. Ранее применявшиеся флуоресцентные А. к. оксиальдегидного типа (люмогены) и А. к. для искусств. волокон вышли из употребления.

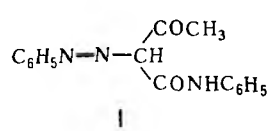
Лит. Венкатараман К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 2, Л., 1957, с. 1374–80, т. 5, Л., 1977, с. 377–78, Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, 2 изд., М., 1977, с. 250–54.

И. А. Троянов

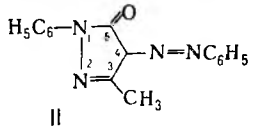
АЗОМЕТИ́НОВЫЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, *см. Шиффовы основания.*

АЗОСОЕДИНЕ́НИЯ, содержат азогруппу —N=N—, связанную с атомами С двух одинаковых или разных орг. остатков. Общая ф-ла RN=NR′.

Названия А., у к-рых R=R′, образуют, ставя частицу «азо» перед названием соединения, остатки к-рого входят в молекулу А., напр. азометан (R = R′ = CH_3), 1,1′-азонафталин (R = R′ = 1-нафтил). Если R и R′ – разные, частицу «азо» располагают в середине названия А., напр. нафталин-2-азобензол (R = 2-нафтил, R′ = C_6H_5), бензолазоацетоацетанилид (ф-ла I), 3-метил-1-фенил-5-пиразолон-4-азобензол (II).

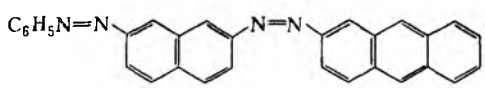


I



II

Группу ArN=N— можно рассматривать как заместитель. Тогда названия соответствующих А. образуются, напр., так. *п-фенилазобензолсульфокислота* *п*-(C_6H_5N=N)—$C_6H_4SO_3H$, 2-(7-фенилазо-2-нафтилазо)антрацен (III).



III

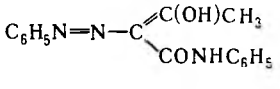
Атомы N в азогруппе находятся в состоянии sp^2-гибридизации, причем две из трех sp^2-орбиталей каждого атома участвуют в образовании σ-связей, на третьей располагается неподеленная пара электронов, а π-связь образуется за счет p_z-орбиталей. В результате азогруппа нелинейна, что обусловливает существование *цис-* и *транс*-изомеров А. Стабильна *транс*-форма, к-рая превращается в *цис*-изомер при облучении р-ров светом длиной волны, соответствующей полосе поглощения облучаемого А.

Наличие неподеленных электронов создает возможность электронного $n \rightarrow \pi^*$-перехода в азогруппе, приводящего к появлению полосы поглощения в электронном спектре: у алифатич. азосоединений – в УФ-области (160–310 нм), у ароматических в результате сопряжения с кольцами – в длинноволновой области, напр. при 432 и 450 нм у *цис-* и *транс*-азобензолов соотв.; эти полосы характеризуются низкой интенсивностью, т. к. $n \rightarrow \pi^*$-переход в азогруппе запрещен по симметрии. Азогруппа обусловливает также появление интенсивной полосы $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода у ароматич. А. в области 280–320 нм. Введение электронодонорного заместителя в сопряженное с азогруппой положение смещает полосу $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода в видимую область спектра и А. становится типичным красителем; введение электроноакцепторного заместителя в сопряженное с азогруппой положение второго ароматич. остатка еще более усиливает это смещение. Соответствующим подбором заместителей в разных ароматич. остатках А. можно добиться значит. углубления цвета А. (см. *Цветность органических соединений*). Этот прием используется в синтезе азокрасителей. В ИК-спектрах характеристич. полосы поглощения $\nu_{N=N}$ у *цис*-изомеров и несимметричных А. лежат в области 1400–1600 $см^{-1}$; у ароматич. А. они перекрываются полосами поглощения колец.

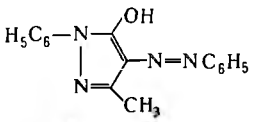
Алифатич. А. при нагр. распадаются с выделением N_2 и образованием своб. радикалов, благодаря чему, напр., *2,2′-азо-бис-изобутиронитрил*, гладко разлагающийся при 60–100 °С или облучении УФ-светом, применяется как инициатор свободнорадикальных р-ций. Простейший представитель алифатич. А. – азометан – при осторожном нагревании устойчив до 400 °С, но при быстром нагревании разлагается со взрывом. Получают алифатич. А. гл. обр. дегидрированием диалкилгидразинов действием окислителей типа $K_2Cr_2O_7$ или HgO, напр.: $CH_3NH—NHCH_3 + [O] \rightarrow CH_3N=NCH_3 + H_2O$.

А., содержащие алифатич. и ароматич. остатки, более устойчивы вследствие сопряжения азогруппы с ароматич. ядром, напр. бензолазоэтан $C_6H_5N=NC_2H_5$ – жидкость, кипящая при 180 °С со слабым разложением. Получают их аналогично алифатич. А. из N-арил-N′-алкилгидразинов, напр.: $C_6H_5NH—NHCH_3 + [O] \rightarrow C_6H_5N=NCH_3 + H_2O$.

Ароматич. А., а также гетероароматич. и смешанные, в к-рых азогруппа сопряжена с обоими остатками, как в IV и V (таутомерные енольные формы соединений I и II соотв.), устойчивы.



IV



V

Простейший представитель ароматич. А.–азобензол $C_6H_5N{=}NC_6H_5$–мол. м. 182,22; оранжево-красные кристаллы; т. пл. 68 °С, т. кип. 293 °С; не раств. в воде, раств. в этаноле, эфире, бензоле, хлороформе.

При наличии в молекуле А. сопряженного с азогруппой заместителя, содержащего подвижный атом Н (напр., OH, NH_2), возможна таутомерия азоидной и хинонгидразонной форм (азо-гидразонная таутомерия), напр.:



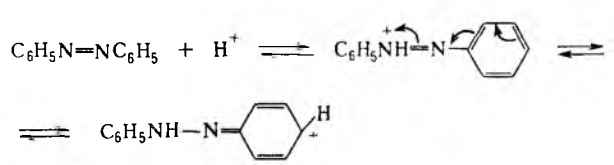
Положение равновесия зависит от хим. строения А.; так, объемистые заместители в *орто-* и *пара*-положениях к азогруппе затрудняют переход в хинонгидразонную форму, поскольку нарушают планарность молекулы, создавая пространств. затруднения. Большое значение имеют также полярность р-рителя и pH среды; напр., 1-гидроксинафталин-4-азобензол в пиридине и в водно-щелочной среде существует почти исключительно в азоидной форме, в нитробензоле и уксусной к-те–преим. в хинонгидразонной, а в бензоле–в виде смеси приблизительно одинаковых кол-в обеих форм.

Мягкие восстановители (Na_2S, соли Fe^{2+} в водном NH_3 и др.) в мягких условиях не восстанавливают азогруппу; это позволяет, напр., не затрагивая последнюю, восстановить нитрогруппу до NH_2. Более сильные восстановители и в более жестких условиях (напр., Na_2S_x; Sn, Zn, Fe, $SnCl_2$ или $TiCl_3$ с соляной к-той; VSO_4 с H_2SO_4; $Na_2S_2O_4$ в щелочной среде; H_2 над катализатором) расщепляют азогруппу, напр.:

$$ArN{=}NAr' \xrightarrow{[H]} ArNH{-}NHAr' \rightarrow ArNH_2 + Ar'NH_2$$

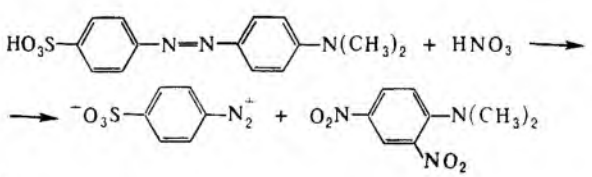
Эта р-ция используется в произ-ве нек-рых аминов, для установления строения А. и их количеств. анализа, для вытравной печати узоров на тканях, окрашенных азокрасителями. Р-ция в нек-рых случаях м. б. остановлена на стадии образования гидразосоединений.

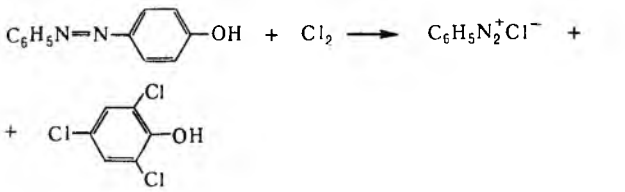
При действии сильных минер. к-т азогруппа способна присоединять протон и превращаться в гидразонную группу с переносом положит. заряда на остаток, связанный с азогруппой, напр.:



Т. к. основные св-ва азогруппы очень слабы, протонированное производное уже под действием воды распадается с образованием исходного соединения.

Мягкие окислители, напр. H_2O_2 в уксуснокислом р-ре, окисляют ароматич. А. до *азоксисоединений*, сильные (дымящая HNO_3 на холоду или Cl_2)–расщепляют А. по р-циям:





Это используется для установления строения А. Аналогично, но медленнее действует HNO_2, взятая в избытке. Длительное кипячение с водой постепенно разрушает мн. ароматич. А.; процесс ускоряется при нагр. с разб. к-тами и щелочами. Конц. H_2SO_4 при умеренных т-рах сульфирует нек-рые А., но при повыш. т-рах полностью разрушает их.

Осн. способ получения ароматич. А.–*азосочетание*, в т. ч. окислительное. Практич. значение имеют также: взаимод. первичных аминов с нитрозосоединениями ($ArNO + Ar'NH_2 \rightarrow ArN{=}NAr' + H_2O$) или нитросоединениями с послед. восстановлением образовавшихся азоксисоединений

$$ArNO_2 + Ar'NH_2 \xrightarrow[-H_2O]{} Ar\overset{+}{N}(-O^-){=}NAr' \xrightarrow{[H]}$$

$$\rightarrow ArN{=}NAr' + H_2O$$

восстановление нитро-, нитрозо- и азоксисоединений, напр. $ArNO_2 \xrightarrow{[H]} ArN{=}NAr + H_2O$; $ArNO \xrightarrow{[H]} ArN{=}NAr + H_2O$; окисление первичных аминов: $ArNH_2 \xrightarrow{[O]} ArN{=}NAr + H_2O$.

В лаб. А. могут быть также получены взаимод. арилгидразинов с хинонами, окислением нек-рых диазосоед. и др.

Ароматич. А. широко применяют как *азокрасители*.

Количеств. анализ А. основан на восстановит. расщеплении азогруппы при титровании р-рами VSO_4, $TiCl_3$, $SnCl_2$ и др.; применяются также колориметрич., спектрофотометрич. и др. оптич. методы. Качеств. контроль осуществляется тонкослойной и бумажной хроматографией.

А. открыты в 1834 Э. Мичерлихом, получившим азобензол восстановлением $C_6H_5NO_2$ в щелочной среде.

Лит. Венкатараман К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 1, Л., 1956; Химия синтетических красителей, под ред. К. Венкатарамана, пер. с англ., т. 3–6, Л., 1974–77, Цоллингер Г., Химия азокрасителей, пер. с нем., Л., 1960, Порай-Кошиц Б. А., Азокрасители, Л., 1972, Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, 2 изд., М., 1977, Аналитическая химия синтетических красителей, под ред. К. Венкатарамана, пер. с англ., Л., 1979

Б. И. Степанов

АЗОСОЧЕТА́НИЕ, получение азосоединений взаимод. ароматич. диазосоединений с в-вами (азосоставляющими), содержащими способный замещаться атом Н, напр.:

$$ArN_2Cl + C_6H_5OH \rightarrow ArN{=}NC_6H_4OH + HCl$$

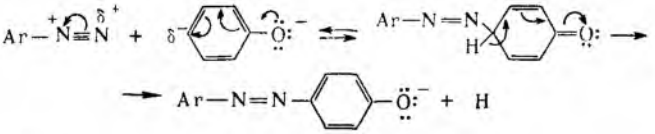
реже–иной атом или группу атомов, напр.:

$$ArN_2Cl + n\text{-}HOOCC_6H_4OH \rightarrow$$

$$\rightarrow ArN{=}NC_6H_4OH + CO_2 + HCl$$

Диазосоединение участвует в р-ции в форме катиона диазония. Азосоставляющая имеет нуклеоф. центр, возникающий при ее ионизации или поляризации. Степень поляризации зависит от электронодонорных св-в заместителей. В кач-ве азосоставляющей обычно используют фенолы, амины, эфиры и анилиды ацетоуксусной и др. кетокислот, производные 5-пиразолона и др.

А. включает две стадии–присоединение катиона диазония к азосоставляющей и отщепление протона, напр.:



Медленной (лимитирующей) стадией часто является первая Если необходимо ускорить вторую стадию, в реакц массу вводят акцепторы протонов – основания CO_3^{2-}, CH_3COO^- и др, при синтезе нек-рых полиазокрасителей – пиридин, хинолин

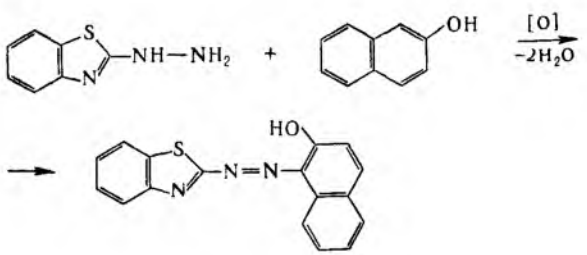
А осуществляют обычно в кислой среде при 15–25 °С, в нейтральной или слабощелочной – при 0–20 °С С гидроксисоединениями, наиб активными в форме фенолят(енолят)-анионов, процесс проводят почти всегда при pH 8–11, лишь с очень активными диазосоединениями нек-рые гидроксисоединения (напр, β-нафтол) сочетают при pH 5–7 С аминами, активными в непротонированной форме, А проводят при pH 3,5–6 При использовании бифункциональной азосоставляющей, напр аминонафтолсульфокислоты, в кислой среде ориентация определяется группой NH_2, в щелочной – группой OH Так, 1-амино-8-гидроксинафталин-3,6-дисульфокислота в кислой среде сочетается в положение 2, в щелочной – в 7 При применении диазосоединений устойчивых (напр, производных антрахинона) или мало реакционноспособных (напр., хинондиазидов – диазопроизводных *п-* и *о*-аминофенолов и нафтолов) А проводят при 40–50 °С

При А возможны побочные р-ции разложение диазосоединения с выделением N_2 (скорость процесса возрастает с повышением т-ры и pH среды), переход диазосоединения в неактивный анион (антидиазотат) ArN_2O^- (обычно в сильнощелочной среде), образование диазоаминосоединения $ArN{=}N{-}NHAr'$ при использовании в качестве азосоставляющей амина (эта р-ция может стать основной в нейтральной и щелочной средах)

А применяется в произ-ве гл обр азокрасителей

Открыто И П Гриссом в 1864

К т наз окислительному А относят взаимод ароматич гидразинов или гидразонов с азосоставляющими в присут окислителей Эта р-ция используется гл обр при получении азосоединений на основе гетероароматич компонентов, напр



Процесс обычно проводят в водной среде (иногда с добавкой метанола, ДМФА, гликолевых эфиров или др) с использованием мягких окислителей – солей Fe(III) и Cu(II), PbO_2, $(CH_3COO)_4Pb$, H_2O_2 и др

Лит см при ст *Азосоединения*

Б И Степанов

АЗОТ (от греч а- – приставка, здесь означающая отсутствие, и zōē – жизнь, лат Nitrogenium от nitrum – селитра и греч gennaō – рождаю, произвожу) N, хим элемент V гр периодич системы, ат н 7, ат м 14,0067 Прир А состоит из двух стабильных изотопов – ^{14}N (99,635%) и ^{15}N (0,365%) Конфигурация внеш электронной оболочки $2s^22p^3$, степень окисления от +5 до −3, энергия ионизации при последоват переходе от N^0 к N^{7+} соотв 14,533, 29,600, 47,454, 77,470, 97,886, 552,070, 667,010 эВ, электроотрицательность по Полингу 3,05, радиусы ковалентный 0,074 нм, Ван-дер-Ваальса 0,15 нм, ионные (в скобках указаны координац числа) для N^{3-} 0,132 нм (4), для N^{3+} 0,030 нм (6), для N^{5+} 0,004 нм (3) и 0,027 нм (6)

Молекула А двухатомна, связь между атомами тройная (длина 0,110 нм) Энергия термич диссоциации молекулы велика (941,64 кДж/моль), поэтому диссоциация становится заметной лишь при очень высоких т-рах Так, при 3000 °С и нормальном давлении диссоциирована лишь 0,1% молекул

Общее содержание А в земной коре 1 10^{-2}% по массе Наиб часть А находится в своб состоянии в атмосфере (А – главная составная часть воздуха 75,6% по массе или 78,09% по объему) В связанном состоянии А встречается в воздухе, в водах рек, морей и океанов В земной коре он образует три осн типа минералов, содержащих ионы CN^-, NO_3^- и NH_4^+ Пром значение имеет натриевая (чилийская) селитра $NaNO_3$, крупные залежи к-рой находятся в Чили, в сравнительно больших кол-вах встречается калиевая (индийская) селитра KNO_3 В виде нейтральных и ионизир атомов, а также в виде соед [NO, $(CN)_2$, NH_3] А обнаружен в составе газовых облаков комет, в туманностях и в атмосфере Солнца

А входит в состав всех живых организмов В небольших кол-вах содержится в каменном угле (1,0–2,5%) и нефти (0,2–1,7%) Велико значение А в жизнедеятельности растений и животных в белках его до 17%, в организме человека в целом ок 3%

А участвует в круговороте в-в в природе Значит его кол-во поступает в почву в результате жизнедеятельности азотфиксирующих бактерий, способных переводить своб А в соединения (см *Азотфиксация*), а также в результате некрых др природных процессов Проблема связывания атм А была решена в нач 20 в с освоением пром синтеза NH_3 из N_2 воздуха и H_2

А – бесцв газ, т кип −195,80 °С, т пл −210,00 °С, плотн 1 25046 кг/м^3 (0 °С), жидкого – 0,808 г/см^3 (−195,80 °С), тройная точка т-ра −210,00 °С, давл 125,03 гПа, $t_{крит}$ −146,95 °С, $p_{крит}$ 3,9 МПа, $d_{крит}$ 0,304 г/см^3, уравнение температурной зависимости давления пара $\lg p$(мм рт ст) = 7,65894–359,093/T (52–483 К), для газа C_p^0 29,125 Дж/(моль К), S_{298}^0 191,498 Дж/(моль К), теплопроводность 0,077 (82 К), 0,243 (273 К), 0,315 (373 К), 0,725 Вт/(м К) (1273 К), ε 1,000 (298 К), 1,445 (75 К) Для жидкого А в контакте с воздухом γ 8,5 Н/см (−196,15 °С)

В твердом состоянии при обычном давлении А существует в двух модификациях ниже −237,54 °С устойчива α-форма с кубич решеткой типа CO (a = 0,5667 нм, пространств группа $P2_13$, плотн 1,0265 г/см^3 при −252,50 °С), выше −237,54 °С – β-форма с гексагон решеткой типа MgO (a = 0,393 нм, c = 0,650 нм, пространств группа $P6_3/mmc$, плотн 0,8792 г/см^3 при −210,00 °С), ΔH^0 перехода 0,231 кДж/моль Выше 350 МПа существует третья модификация с тетрагон кристаллич решеткой

Р-римость А в воде (см^3 в 100 мл) 2,33 (0 °С), 1,42 (40 °С), 1,32 (60 °С) В нек-рых углеводородах (гексане, гептане и др) А растворяется лучше, чем в воде Растворимость в этаноле и метаноле при 0 °С примерно такая же, как в воде

Большая энергия диссоциации молекулярного А – причина исключительно малой его реакц способности Лишь с нек-рыми активными металлами (напр, с Li, Cs) А реагирует при невысоких т-рах С большинством др простых в-в А если и реагирует, то лишь при высокой т-ре, а иногда только при участии катализаторов

Молекулярный А может быть активирован соед переходных металлов и затем превращен при обычных т-ре и давлении в NH_3, гидразин или ароматич амины Наиб активны в этих р-циях соед Ti, V, Cr, Mo, Fe, восстановителями служат литий-, магний- или алюминийорг соед, гидриды металлов, щелочные металлы их аддукты с ароматич углеводородами и др Процесс проводят в апротонных средах (эфирах или углеводородах), при этом нек-рые системы [напр, $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$ – RMgHal] так активны, что поглощают А с высокими скоростями даже при т-рах от −100 до −80 °С При использовании в кач-ве катализаторов гидроксидов Ti(III) и Cr(II), амальгамы Na и соед Mo А удается восстановить в протонных средах (водно-метанольные р-ры щелочи)

Ключевая стадия всех этих р-ций – связывание А. в комплекс с соед переходного металла, при к-ром активируется молекула N_2. Известны комплексы, в к-рых с одним атомом металла координированы одна, две или три молекулы N_2, напр. $[CoH(N_2)\{(C_6H_5)_3P\}_3]$, *цис*-$[Mo(N_2)_2\{(CH_3)_2C_6H_5P\}_4]$, $[Mo(N_2)_3\{(C_3H_7)_2C_6H_5P\}_3]$, а также биядерные комплексы, напр.

$$[\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2\}_2N_2],\ [\{Ru(NH_3)_5\}_2N_2][BF_4]_4,$$

в к-рых азотный лиганд служит мостиком между двумя атомами металла. В большинстве этих комплексов группы M—N≡N и M—N≡N—M линейны.

С кислородом А. заметно взаимод. только выше 2000 °С с образованием NO, к-рый легко окисляется далее до NO_2 (см. *Азота оксиды*). При действии ионизирующих излучений на смеси N_2 с O_2 образуются оксиды А., а в присут. воды – HNO_3. О кислородных соед. А. см., напр, *Азотистая кислота, Азотная кислота, Азотноватистая кислота, Нитраты неорганические.*

С водородом А. реагирует лишь при высоких т-ре и давлении в присут. катализатора с образованием *аммиака* Косвенными путями получены гидразин N_2H_4 и азотистоводородная к-та HN_3, образующая соли – азиды. Ниже – 15 °С существует тетразен $H_2NN{=}NNH_2$.

С галогенами А. непосредственно не реагирует. Однако косвенными путями можно получить соед. со связями N—Hal: галогенамины $NHal_3$, $NHHal_2$, NH_2Hal и др., трифтораминоксид NOF_3, нитрозилгалогениды NOHal, нитрилгалогениды NO_2Hal, галогеназиды N_3Hal и др. Наиб. устойчивы NF_3, NOF и NO_2F (см. *Азота фториды*). Трихлорид азота (трихлорамин) NCl_3 – ярко-желтая маслянистая жидкость; т. пл. – 27 °С, т. кип. 71 °С; d_4^{20} 1,653; $\Delta H^0_{обр}$ 229 кДж/моль; взрывчат; раств. в бензоле, CS_2, CCl_4, $CHCl_3$; получают взаимод. Cl_2 с р-рами NH_3 или NH_4Cl. Нитрозилхлорид NOCl – красно-оранжевый газ; т. пл. – 59,6 °С, т. кип. – 6 °С; плотн. 1,592 г/см³ (– 6 °С); $\Delta H^0_{обр}$ 52,5 кДж/моль; заметно диссоциирует на NO и Cl_2 уже при ~ 20 °С; с H_2SO_4 образует нитрозилсерную к-ту $(NO)HSO_4$; является одним из компонентов царской водки. Получают его взаимод. HNO_3 или NO_2 с NaCl при нагр, а также р-цией NO с Cl_2 при 40–50 °С в присут. Al_2O_3. Используют как окислитель, хлорирующий и нитрующий агент, катализатор в орг. синтезе. Фторазид N_3F – зеленовато-желтый газ, т. пл. – 154 °С, т кип. – 82 °С; хлоразид N_3Cl – бесцв. газ, т. пл. – 100 °С, т. кип. – 15 °С; броназид N_3Br – красная жидкость, т. пл. – 45 °С; иодазид N_3I – желтые кристаллы.

С серой А. непосредственно не реагирует. Косвенными методами получены нитриды серы: N_4S_4 – оранжево-желтые кристаллы, которые выше температуры плавления (179 °С) или при ударе разлагаются со взрывом; весьма неустойчивый N_5S_5 – красная жидкость; $(SN)_x$, S_2N_2, S_4N_2, S_5N_6 и др.

При действии А. на раскаленный угольный кокс образуется дициан $(CN)_2$. С металлами А. дает *нитриды*. При высокой т-ре А. взаимод. с Si, а также с Ca, Sr, Ba, Ti, W, V, Cr, Mn, Zr, Ta, Mo, U, РЗЭ. Азот с CaC_2 образует при высокой т-ре $CaCN_2$. Нагревая смесь соды с углем на воздухе, получают NaCN. При 1500 °С А. взаимод. с ацетиленом, давая HCN.

А. входит в состав многочисл. орг. соед. – аминов, аминокислот, нитратов и др

При действии электрич. разряда на молекулярный А. при давл. 130–260 Па может образоваться активный А. – смесь возбужденных молекул и атомов А. Он образуется также при взрыве смеси O_2 и CO в присут А., электрич разряде в воздухе. Активный А. энергично взаимод. при комнатной температуре с атомарными кислородом и водородом, парами серы, белым фосфором и некоторыми металлами

А. в лаборатории м. б. получен по р-циям: $NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$ (практически пользуются смесью р-ров NH_4Cl и $NaNO_2$); $(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$. Наиб. чистый А. получают термич. разложением NaN_3. В пром-сти А. извлекают из воздуха (см. *Воздуха разделение*).

В неорг. соединениях А. в форме NH_4^+ обнаруживают по желтому окрашиванию с *Несслера реактивом* и др. методами; в форме NO_3^- – по синему окрашиванию с дифениламином, красному окрашиванию с бруцином и др.; в форме NO_2^- – по красному окрашиванию реактива Грисса (р-р сульфаниловой к-ты и α-нафтиламина в разб. уксусной к-те).

Количественно А. определяют ионизационными методами, методом изотопного разбавления (*см. Газовый анализ*). А. также определяют, связывая его Li, Mg, Ca или др металлом либо окисляя кислородом в искровом разряде или в электрич. дуге с послед. поглощением образовавшегося NO_2 р-ром щелочи. В форме NO_3^- А. определяют гравиметрически с использованием в кач-ве осадителя нитрона, фотометрически с применением 2,4-фенолдисульфокислоты в конц. H_2SO_4 либо восстановлением цинком до NH_3 с послед. его отгонкой в определенный объем р-ра к-ты. В форме NO_2^- А. определяют перманганатометрически или гравиметрически по кол-ву AgBr, а также фотометрически с реактивом Грисса; в форме нитридов – по кол-ву NH_3, образовавшегося после растворения образца; в форме оксидов – по изменению объема газовой смеси после восстановления либо титриметрически после растворения в соответствующем жидком поглотителе.

Об определении А. в орг. соединениях см. *Ван Слайка метод, Дюма метод, Кьельдаля метод, Прегля методы, Шёнигера методы.*

Осн. область использования А. – синтез NH_3. Своб. А. применяют как инертную среду при нек-рых хим. и металлургич. процессах, в овощехранилищах, при перекачивании горючих жидкостей. Жидкий А. – хладагент (в криостатах, вакуумных установках и др.).

Газообразный А. хранят в баллонах черного цвета с желтой надписью «азот», подчеркнутой коричневой полосой, жидкий А. – в сосудах Дьюара, также черного цвета

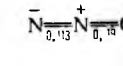
Мировое произ-во А. ок. 72 млн. т/год (1978).

А. открыт Д. Резерфордом в 1772.

Лит Шилов А Е, «Успехи химии», 1974, т 43, в. 5, с 863–902, Жавороиков Н М, «Ж. Всес хим об-ва им Д И Менделеева», 1978, т 23 в 1 с 9–22, Проблемы фиксации азота. Неорганическая и физическая химия Биохимия, пер. с англ., М., 1982, Новое в химической фиксации азота, пер с англ., М., 1983, Jones K, The chemistry of nitrogen, Oxf, 1975 (Pergamon texts in inorganic chemistry, v 11)

Н М Жаворонков

АЗОТА ОКСИДЫ. Гемиоксид N_2O (оксид диазота, «веселящий газ») имеет слабый приятный запах и сладковатый вкус (см. табл.). Молекула линейна (длины связей в нм)



Для N_2O μ 0,51 · 10⁻³⁰ Кл·м. Р-римость в воде (г на 100 г): 0,257 (0 °С) и 0,108 (25 °С); раств. в спирте, эфире, H_2SO_4. С водой, р-рами к-т и щелочей, кислородом не взаимод. Выше 500 °С с заметной скоростью разлагается на N_2 и O_2 и проявляет сильные окислит. св-ва (в N_2O, как и в O_2, вспыхивает тлеющая лучина). Р-р H_2SO_3 восстанавливает N_2O до

СВОЙСТВА ОКСИДОВ АЗОТА

Показатель	N_2O	NO	NO_2	N_2O_4	N_2O_3	N_2O_5
Цвет	Бесцв	Бесцв	Красно-бурый	Бесцв	Голубой*	Бесцв
Т кип, °С	– 88,5	– 151,6	—	20,6	– 40°С	33**
Т пл, °С	– 91 0	– 163 7	—	– 11,2	– 101	41
Плотность газа, г/дм³	1 9778	1,3402	1 491 (0 °С)	—	—	—
Плотность жидкости или твердого в-ва г/см³	1 226 (– 88 5 С)	1,332 (– 163 °С)	—	1 536 (– 20 °С)	—	2 05 (15 °С)
$t_{крит}$, °С	36,45	– 93 0	—	158,2	—	—
$p_{крит}$, МПа	7,254	6,48	—	10,13	—	—
Критич объем дм³/моль	0 0973	0 0580	—	0 167	—	—
C^0_p, Дж/(моль К)	38 63	29,86	37 18	79 2	72 7	95 3
$\Delta H^0_{обр}$, кДж моль	81 6	91 26	34 2	11 1	86 6	13 3
S^0_{298}, Дж/(моль К)	219,90	210,64	240,06	304,4	314 6	355 6

* Цвет кристаллов. ** Т-ра возгонки

N_2, соли Sn^{2+} – до NH_2OH, соли Ti^{3+} – до NH_3. С H_2, NH_3, CO, а также с орг. в-вами N_2O образует взрывоопасные смеси. Получают N_2O разложением NH_4NO_3 при 250 °С. Процесс экзотермичен и протекает с ускорением (при быстром нагревании возможен взрыв).

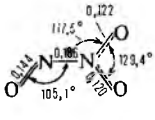
Монооксид NO парамагнитен и склонен к димеризации (жидкий NO содержит 25% димера, твердый целиком состоит из него). Длина связи N—O 0,115 нм, энергия связи 626,84 кДж/моль; μ $6{,}48 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; ΔH^0 димеризации – 11,2 кДж/моль. Р-римость в воде (г на 100 г): 0,00988 (0 °С) и 0,00348 (100 °С); раств. в спирте, CS_2 и H_2SO_4. Ниже 1000 °С NO практически не разлагается. Равновесные концентрации NO, получающегося по р-ции $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$, составляют (в %): 0,61 (2000 °С), 4,48 (3200 °С), 10,00 (4200 °С). С водой, разб. р-рами к-т и щелочей не взаимод. При обычных условиях быстро окисляется до NO_2, с повышением т-ры скорость р-ции уменьшается. Это обусловлено тем, что с O_2 взаимод. молекулы димера N_2O_2, содержание к-рого с повышением т-ры уменьшается. Присоединяет галогены с образованием нитрозилгалогенидов NOHal. С H_2SO_4 в присут. воздуха дает нитрозилсерную к-ту $(NO)HSO_4$. Восстанавливается углеродом, фосфором, серой, SO_2, H_2, металлами до N_2, солями Cr^{2+} – до NH_3 в нейтральной среде и до NH_2OH в кислой. Окисляется, напр. хроматами и перманганатами, до HNO_3. С солями мн. металлов образует нитрозокомплексы, напр. нитропруссид $Na_2[Fe(NO)(CN)_5]$ – важный аналит. реагент. Образование комплексного соед. бурого цвета при взаимод. NO с $FeSO_4$ в р-ре – качественная р-ция на NO:

$$[Fe(H_2O)_6]SO_4 + NO \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5NO]SO_4 + H_2O$$

При нагр. р-ра идет обратная р-ция, и окраска исчезает. При действии NO на губчатое железо при высоком давлении образуется тетранитрозил $Fe(NO)_4$. Известны нитрозилы Ru и Cr.

Монооксид получают каталитич. окислением NH_3 как промежут. продукт в произ-ве *азотной кислоты*. Перспективен плазмохим. синтез. В лаб. NO получают взаимод. $NaNO_2$ с H_2SO_4. В атмосфере он образуется при грозовых разрядах. Монооксид применяют также для получения NH_2OH.

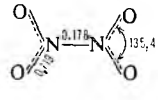
Сесквиоксид N_2O_3 (диазота триоксид) ниже – 101 °С существует как индивидуальное соединение. При более высоких т-рах находится в равновесии с продуктами диссоциации NO и NO_2. Молекула плоская (длины связей в нм).



Для N_2O_3 μ $6{,}77 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Раств. в к-тах и эфире. С водой дает HNO_2. Образуется из NO и NO_2 при охлаждении, по р-ции HN_3 с As_2O_3, а также при пропускании электрич. искры через жидкий воздух.

Диоксид NO_2 парамагнитен; длина связи N—O 0,119 нм, угол O—N—O 134°; μ $0{,}87 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. При отщеплении электрона (энергия ионизации ~ 942 кДж/моль) образуется нитроний-ион NO_2^+, при присоединении (сродство к электрону – 228 кДж/моль) – нитрит-ион NO_2^-.

В обычных условиях NO_2 существует в равновесии с димером – тетраоксидом диазота N_2O_4 (ΔH^0 димеризации – 57,3 кДж/моль). При нормальном давлении и 40 °С в такой смеси содержится 31% NO_2, при 100 °С – 88% NO_2, выше 140 °С N_2O_4 целиком переходит в NO_2. Жидкая смесь состоит в осн. из N_2O_4, а твердое в-во – чистый димер. Молекула димера диамагнитна, имеет плоскую структуру.



Диоксид взаимод. с водой и р-рами щелочей:

$$2NO_2 + H_2O \rightleftarrows HNO_3 + HNO_2,$$

$$2NO_2 + 2NaOH \rightarrow NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$$

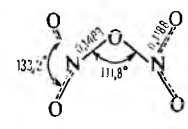
С соляной к-той образует NOCl, с серной – $(NO)HSO_4$, с F_2 – нитрилфторид NO_2F. В смеси с CS_2 взрывается. Восстанавливается водородом в присут. Pt или Ni до NH_3. Многие в-ва (C, S, P, орг. соед.) сгорают в NO_2, так как NO_2 и N_2O_4 – сильные окислители. Поскольку в жидком N_2O_4 существует равновесие: $N_2O_4 \rightleftarrows NO^+ + NO_3^-$, не-к-рые металлы (напр., Zn, Cu), реагируя с жидким N_2O_4, образуют безводные нитраты:

$$Zn + 2N_2O_4 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + 2NO$$

Р-ры N_2O_4 в безводной HNO_3 – более сильные окислители, чем чистая HNO_3.

Диоксид – промежут. продукт в произ-ве HNO_3. В лаб. NO_2 получают разложением безводного $Pb(NO_3)_2$ или взаимод.. Cu с конц. азотной к-той. Диоксид и N_2O_4 – окислители в жидком ракетном топливе, смесевых ВВ, при очистке нефтепродуктов от сераорг. соед., катализаторы окисления орг. соед. (напр., бензола до фенола, метана до формальдегида).

Молекула газообразного оксида азота(V) N_2O_5 (пентаоксид диазота) имеет неплоскую структуру (длины связей в нм):



Кристаллич. N_2O_5 – ионное соед. $(NO_2)^+(NO_3)^-$. При комнатной т-ре самопроизвольно разлагается на NO_2 и O_2, быстрое нагревание приводит к взрыву. Раств. в $CHCl_3$. С водой образует HNO_3. В лаборатории N_2O_5 получают взаимод. HNO_3 с P_2O_5, жидкого NO_2 или N_2O_3 с озонированным кислородом.

А. о. физиологически активны. Так, N_2O – ср-во для наркоза, в высоких концентрациях вызывает удушье. Другие А. о. сильно ядовиты: NO действует на центральную нервную систему, в больших концентрациях превращает оксигемоглобин в метгемоглобин; NO_2 и N_2O_4 разрушающе действуют на легкие, в тяжелых случаях вызывают отек, понижают кровяное давление. При длительной работе в атмосфере, содержащей эти оксиды, развиваются разл. хронич. заболевания; ПДК NO_2 9 мг/м³, остальных А. о. – 5 мг/м³ (в пересчете на NO_2).

Лит. см. при ст. *Азот*. *Н. М. Жаворонков, И. К. Малина.*

АЗО́ТА ФТОРИ́ДЫ, бесцв. газы со специфич. запахом (см. табл.). Термически неустойчивы (кроме NF_3 и NOF), при 100–300 °С разлагаются (NHF_2 и $NClF_2$ – взрываются): N_2F_4 – сначала до NF_2, затем до NF_3 и N_2; N_2F_2 – до F_2 и N_2 (выше 70 °С); NHF_2 – на N_2F_4 и NH_4HF_2; $NClF_2$ – на N_2F_4 и Cl_2 или NF_3, N_2 и Cl_2; NO_2F – на O_2 и NOF; NOF_3 – на F_2 и NOF. Гидролизуются водой, причем NF_3 и NHF_2 раств. в воде и медленно гидролизуются в р-ре, N_2F_4 и N_2F_2 гидролизуются при нагревании. NOF и NO_2F раств. в жидком HF с образованием гидрофторидов: $NOF \cdot 3HF$ (т. пл. 1 °С, т. кип. 95 °С), $NOF \cdot 6HF$ (т. кип. 69 °С), $2NO_2F \cdot 7HF$ (т. пл. – 28 °С), $NO_2F \cdot 4HF$ (т. пл. – 39 °С), $4NO_2F \cdot 21HF$ (т. пл. – 67 °С), $3NO_2F \cdot 20HF$ (т. пл. – 96 °С).

А. ф. – сильные окислители. Взаимод. со ми. элементами, оксидами, солями, орг. и элементоорг. соединениями. Смеси наиб. инертного А. ф. – NF_3 с газами-восстановителями или парами H_2O при нагр. взрываются. А. ф. присоединяются к олефинам, с к-тами Льюиса образуют комплексные соед., содержащие катионы NF_4^+, N_2F^+, $N_2F_3^+$, NOF_2^+, $NH_2F_2^+$ и др.

Методы получения А. ф.: NF_3 – электролизом расплавов NH_4HF_2 – HF или взаимод. F_2 с NH_3 либо с NH_4HF_2; N_2F_4 – реакцией NF_3 с C или металлами; NHF_2 – фторированием водных р-ров мочевины с послед. гидролизом образовавшегося NH_2NONF_2 при 50–60 °С; $NClF_2$ – взаимод. F_2 с NaN_3 в присут. NaCl или взаимод. F_2 и Cl_2 с NaN_3; N_2F_2 – р-цией F_2 с NaN_3 или NHF_2 с KF, а также как побочный продукт при синтезе NF_3; NOF и NOF_3 – взаимод. NO с F_2; NO_2F – взаимод. F_2 с NO_2 или $NaNO_2$.

А. ф. применяют как окислители и фторирующие агенты; NOF и NO_2F – перспективные р-рители (напр., в технологии ядерного топлива), NOF – низкотемпературный элек-

СВОЙСТВА ФТОРИДОВ АЗОТА

Показатель	Трифторид азота NF_3	Тетрафторгидразин N_2F_4	Дифтордиазин N_2F_2		Нитрозилфторид NOF	Нитрилфторид NO_2F	Трифтораминоксид NOF_3	Дифторамин NHF_2	Хлородифторамин $NClF_2$
			транс-изомер	*цис*-изомер					
Т пл, °С	−206,78	−161,5	−172	выше −195	−132,5	−166,0	−160	−11,8	−190,5
Т кип, °С	−129 00	−74,2	−111,4	−105,7	−59,9	−72 4	−85	−23,3	−65,9
$\Delta H^0_{пл}$, кДж/моль	0,397	—	—	—	—	—	—	—	—
$\Delta H^0_{исп}$, кДж/моль	11,6	15,7	14 2	15 3	19	18	16,1	24,9	17,4
Плотность жидкости, г/см³	1,643 (−154 °С)	1 454 (−74 2 °С)	—	—	1,326 (−59,9 °С)	1,492 (−72,4 °С)	0,927 (−87,6 °С)	1,373 (−23,6 °С)	—
C^0_p, Дж/(моль К)	53,53	88,4	53,4	54,5	41,5	49,09	68,1	43,38	59,3
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	−131,7	−22	67,3	62	65,0	−109	−187	−103	17
$\Delta G^0_{обр}$, кДж/моль	−84	79	140	139	−51	37	—	−49	54
S^0_{298}, Дж/(моль К)	260,7	317	262,0	266,3	248	259,3	277,6	252,7	284

* ΔH^0 перехода *цис*-формы в *транс*-форму 5,6 ± 1,0 кДж/моль

тролит; N_2F_4 и N_2F_2 – перспективные окислители ракетного топлива.

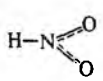
Помимо перечисленных известны и др А ф.– фторамины NH_2F и ND_2F, дихлорофторамин NCl_2F. Иногда к А ф. относят также азид фтора N_3F и нитроксифторид NO_3F

Лит Панкратов А В, Химия фторидов азота, М, 1973, Jones K, The chemistry of nitrogen, Oxf, 1975 (Pergamon texts in inorganic chemistry, v 11)

Э Г Раков

АЗО́ТИСТАЯ КИСЛОТА́ HNO_2, бесцв. в-во, существующее в виде паров или водного р-ра. Нагревание паров или их конденсация, а также концентрирование водных р-ров приводят к разложению А. к.: в парах – по р-ции $2HNO_2 \rightleftarrows NO + NO_2 + H_2O$, в р-ре – $3HNO_2 \rightleftarrows HNO_3 + 2NO + H_2O$. Сильные неорг. к-ты катализируют разложение.

А. к. существует в двух таутомерных формах:


(I)

и HO—N=O (II), для каждой из к-рых известны свои ряды комплексных соед. и орг. производных, содержащих соотв. нитрогруппу NO_2 и нитритогруппу ONO. При 298 К равновесная смесь содержит 0,309 мольных долей I и 0,691 мольных долей II. Для газообразных I и II C^0_p соотв 45,4 и 46,0 Дж/(моль К); $\Delta H^0_{обр}$ −77,4 и −79,5 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ −42,6 и −44,6 кДж/моль, S^0_{298} 249 Дж/(моль К).

А к.– одноосновная к-та средней силы; при 12,5 °С pK_a 3,37, степень диссоциации в 0,1 н водном р-ре 6,5%. С основаниями образует соли – нитриты. Сильными окислителями (H_2O_2, $KMnO_4$ и др) окисляется до HNO_3. Восстанавливается до NO (под действием HI и др), $H_2N_2O_2$ (под действием NH_2OH) или до смеси NO + N_2O + + $H_2N_2O_2$.

Получают А к действием неорг. к-т на нитриты; применяют в орг. синтезе для получения солей диазония и др. соединений

Э Г Раков

АЗОТИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА́ (азоимид) HN_3, бесцв. жидкость с резким запахом; т пл. −80 °С, т. кип. 36 °С, плотн. 1,126 г/см³; $\Delta H^0_{исп}$ 30 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ 264 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ 327 кДж/моль, S^0_{298} 140 Дж/(моль·К), давление пара 680 гПа при 24,7 °С, хорошо раств. в воде А к – слабая к-та, диссоциирует в р-ре на H^+ и N_3^-; при 20 °С pK_a 4,72, степень диссоциации в 0,1 н водном р-ре ок 1% С основаниями образует соли – азиды В р-ре – сильный окислитель. Взаимод. с металлами, давая азиды, N_2 и NH_3 Смесь HN_3 с конц HCl растворяет Au и Pt В жидком и газообразном состоянии А. к. взрывается при нагр, слабом ударе, др. воздействиях. При взрыве разлагается на H_2 и N_2. Получают А к взаимод NaN_3 с разб неорг к-тами с послед. обезвоживанием перегонкой при пониж давлении. Пары А к. ядовиты, р-ры вызывают воспаление кожи.

Э Г Раков

АЗО́ТИСТЫЕ ИПРИ́ТЫ, соед. общей ф-лы $RN(CH_2CH_2Cl)_2$, где $R = CH_2CH_2Cl$, CH_3 или C_2H_5 (известны под шифрами соотв HN3, HN2, HN1) Маслянистые жидкости без цвета и запаха, техн продукты – желто-коричневого цвета с запахом рыбы. Плохо раств в воде (HN3 – 0,16 г/л), хорошо – в орг. р-рителях.

СВОЙСТВА АЗОТИСТЫХ ИПРИТОВ

Показатель	HN1	HN2	HN3
Т кип, °С/мм рт ст	85,5/12	71/9	126/10
Т пл, °С	−34	−60	−4
Плотн (25 °С), г/см³	1,09	1/12	1,23
Летучесть (25 °С), мг/л	2,29	3,58	0,12

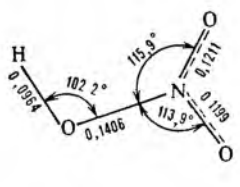
С минер. к-тами образуют водорастворимые соли, при взаимод. с сильными окислителями (дымящая HNO_3, хромовая смесь, надкислоты и др.) превращаются в N-оксиды. Хлорирующие агенты (гипохлориты щелочных металлов, гексахлормеламин и др.) вызывают деалкилирование А. и., а иногда и более глубокое разложение с образованием нетоксичных в-в. В щелочной среде А. и. быстро гидролизуются (эти р-ции могут быть использованы для дегазации). А. и. получают обменом гидроксигрупп 2-гидроксиэтиламинов на хлор, напр.:

$$RN(CH_2CH_2OH)_2 + 2SOCl_2 \rightarrow RN(CH_2CH_2Cl)_2 + + 2SO_2 + 2HCl.$$

А. и. обладают общеядовитым и кожно-нарывным действием (смертельная доза при резорбции через кожу 10–20 мг/кг). По зарубежным данным рассматривались как вероятные ОВ. Защита от А. и.– противогаз и ср-ва защиты кожи. Нек-рые аналоги А. и., а также HN2 (эмбихин) – противоопухолевые ср-ва.

В И Емельянов

АЗО́ТНАЯ КИСЛОТА́ HNO_3, мол. м 63,016, бесцв. жидкость (см. табл.). Сильная одноосновная к-та (pK_a −1,64) Молекула имеет плоскую структуру (длины связей в нм):



Твердая А. к. образует две кристаллич. модификации – с моноклинной и ромбич. решетками. Конц. к-та малоустойчива, при нагр или под действием света частично разлагается: $4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2$; образующийся NO_2 окрашивает к-ту в бурый цвет и придает ей специфич. запах.

СВОЙСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

Показатель	HNO_3	Моногидрат	Тригидрат
Плотн, г/см³	1 513	—	—
Т пл, °С	−41 59 (82 6)*	−37,62	−18 47
$\Delta H^0_{пл}$, кДж/моль	10 47	17 50	29 09
$\Delta H^0_{исп}$ (293 К), кДж/моль	39 1	—	—
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	−174,1 (−134 9)**	−473 5	−1056,1
C^0_p (300 К), Дж/(моль К)	109 9 (54,22)**	182	325
ΔH^0 растворения в воде, кДж/моль	−33 68	−19 82	−8 92
S^0_{289}, Дж/(моль К)	155 6 (266,9)**	217	344

* Т-ра кипения ** Для газа при 298 К

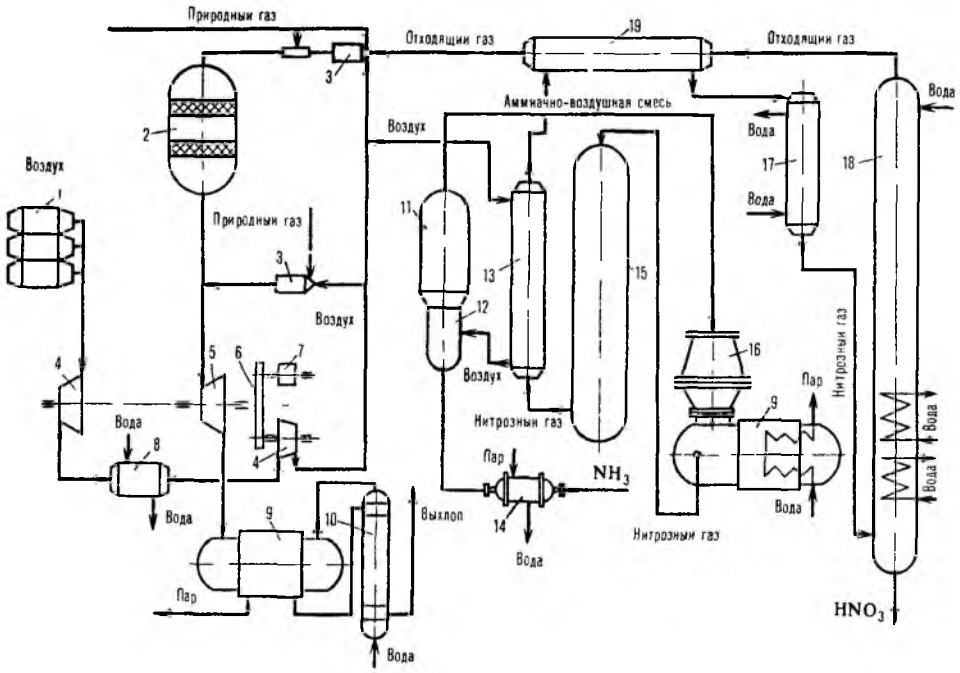


Рис 1 Схема произ-ва азотиой к-ты под едииым давлеиием (0,65–0,70 МПа) *1* – воздушный фильтр, *2* – реактор каталитич очистки отходящего газа, *3* – камера сгорания, *4* – воздушиый компрессор, *5* – газовая турбиа, *6* – редуктор, *7* – электродвигатель, *8* – промежут хотодильник, *9* – котел-утилизатор; *10* – экоиомайзер, *11* – поролитовый фильтр, *12* – смеситель NH_3 и воздуха, *13* – подогреватель воздуха, *14* – испаритель NH_3, *15* – аппарат для окисления NO, *16* – коитактный аппарат для окисления NH_3, *17* – холодильник-конденсатор, *18* – абсорбц колоина, *19* – подогреватель отходящего газа

А. к. смешивается с водой во всех соотношениях. В водных р-рах практически полностью диссоциирует на H^+ и NO_3^-. Образует с водой азеотропную смесь (68,4% по массе HNO_3; т. кип. 120,7 °С, d_4^{20} 1,41), моно- и тригидраты. Для водных р-ров d_4^{20} составляет 1,0543 (10%-ная к-та), 1,1150 (20%-ная), 1,3100 (50%-ная), 1,4134 (70%-ная), 1,4826 (90%-ная). Для 49,94%-ного р-ра парциальное давление HNO_3 и воды составляет (в Па) соотв. 47,91 и 1030,75, для 69,7%-ного – 383,04 и 388,36, для 96,48%-ного – 5531,47 и 14,63. А. к. ограниченно раств. в эфире.

А. к. – сильный окислитель. Под действием А. к. металлы (за исключением Pt, Rh, Ir, Nb, Zr, Ta, Au) превращаются в нитраты или оксиды, сера энергично окисляется в H_2SO_4, фосфор – в P_2O_5, орг. соед. окисляются и нитруются. Стойкость конструкц. материалов к А. к. определяется св-вами поверхностных оксидных пленок. В разб. А. к. стойки хромо-никелевые стали, Ti, в концентрированной – чистый Al, высококремнистый чугун, хромо-никель-кремниевые стали. Титан в среде конц. А. к., содержащей растворенные оксиды азота, приобретает пирофорные св-ва. В А. к. любой концентрации стойки стекло, кварц, фторопласт-4.

Для практич. целей используют 30–60%-ные водные р-ры А. к. или 97–99%-ные (конц. А к.). Смесь концентрированных азотной и соляной к-т (соотношение по объему

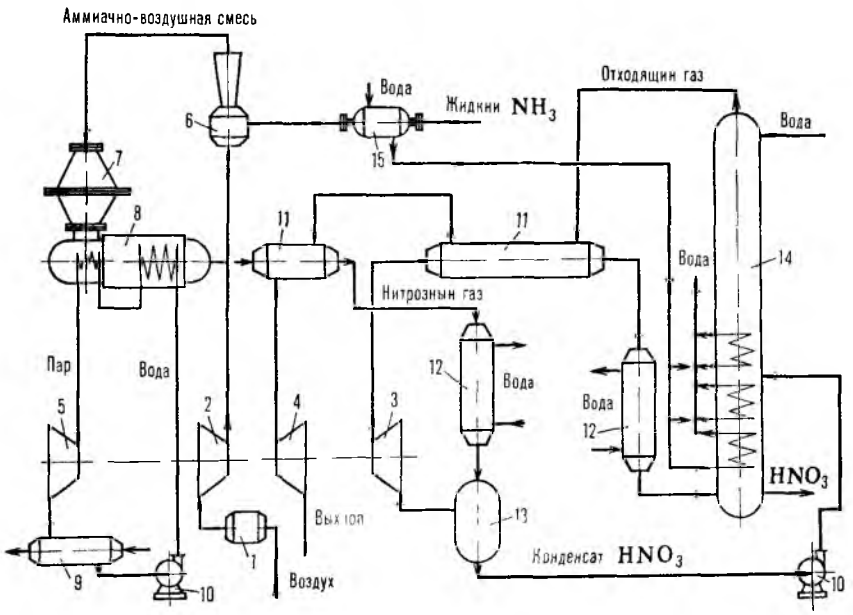


Рис 2 Схема произ-ва азотиой к-ты с двумя ступеиями давлеиия (окисление NH_3 при 0,35 МПа, абсорбция NO_2 при 0,8 МПа) *1* – фильтр воздуха, *2* – воздушный компрессор, *3* – компрессор нитрозного газа, *4* газовая турбина *5* – паровая турбина, *6* смеситель NH_3 и воздуха, *7* контактный аппарат для окисления NH_3, *8* – котел-утилизатор, *9* – конденсатор, *10* – иасос, *11* – подогреватель отходящего газа, *12* – холодильиик-коидеисатор, *13* – сепаратор, *14* – абсорбц колонна *15* – испаритель NH_3

1 : 3) наз. царской водкой; она растворяет даже благородные металлы. Смесь HNO_3 концентрации ок. 100% и H_2SO_4 концентрации ок. 96% при их соотношении по объему ок. 9 : 1 наз. меланжем.

Пром. методы получения разб. HNO_3 включают след. стадии: получение NO, окисление его до NO_2, абсорбцию NO_2 водой, очистку отходящих газов (содержащих в осн. N_2) от оксидов азота. Осн. способ получения NO заключается в окислении NH_3 кислородом воздуха в присут. катализатора: $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O + 907{,}3$ кДж. Катализатор – сетка из сплавов Pt (80–95%) с металлами платиновой группы. В СССР используется двухступенчатый катализатор (первая ступень – платиновые сетки, вторая – оксидный неплатиновый катализатор), позволяющий сократить кол-во загружаемой платины на 40–60%. Потери Pt при одноступенчатом катализаторе, в осн. из-за мех. уноса, составляют (г Pt на 1 т HNO_3): 0,05 при 0,1 МПа, 0,1 при 0,4 МПа, 0,15 при 0,7 МПа. При использовании двухступенчатого катализатора потери Pt снижаются на 15–25%.

Окисление NO ($2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 + 124$ кДж) протекает в газовой фазе при охлаждении нитрозного газа (полученного на стадии окисления NH_3) до 160–250 °С; ниже 100 °С идет димеризация ($2NO_2 \rightarrow N_2O_4 + 56{,}9$ кДж/моль). Абсорбцию NO_2 водой ($3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO +$ + 136,2 кДж/моль) осуществляют в тарельчатых колоннах со значит. межтарелочными объемами. Отходящий газ содержит 0,02–0,15% по объему оксидов азота, 2–5% O_2 и N_2; при содержании остаточных оксидов азота более 0,02% проводят их каталитич. восстановление до N_2. В случае восстановления аммиаком (кат. – оксиды Al и V; 250–300 °С) происходят р-ции:

$$3NO + 2NH_3 \rightarrow 2{,}5N_2 + 3H_2O$$
$$3NO_2 + 4NH_3 \rightarrow 3{,}5N_2 + 6H_2O$$

Отходящий газ очищают также на алюмопалладиевом кат. (т-ра начала р-ции 350–500 °С) с использованием в кач-ве восстановителя прир. газа:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 802 \text{ кДж}$$
$$CH_4 + 2NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O + CO_2 + 868 \text{ кДж}$$
$$CH_4 + 4NO \rightarrow 2N_2 + 2H_2O + CO_2 + 1160 \text{ кДж}$$

Установки по произ-ву разб. HNO_3 (см. рис. 1 и 2) характеризуются высокой производительностью (350–1400 т/сут), полнотой использования теплоты хим. р-ций, экономным расходованием сырья и вспомогат. материалов.

Конц. А. к. получают двумя осн. способами. Первый заключается в ректификации тройных смесей, содержащих HNO_3, воду и к.-л. водоотнимающее в-во, обычно H_2SO_4 или $Mg(NO_3)_2$. В результате получают пары 100%-ной HNO_3, к-рые конденсируют, и водные р-ры водоотнимающего агента. Последние упаривают и возвращают в произво. Второй способ основан на р-ции: $2N_2O_4(ж) +$ + $2H_2O(ж) + O_2(г) \rightarrow 4HNO_3(ж) + 78{,}8$ кДж («ж» – жидкость, «г» – газ). При давлении ок. 5 МПа и использовании чистого O_2 образуется 97–98%-ная HNO_3, содержащая до 30% по массе растворенных оксидов азота. А. к. получают разгонкой этого р-ра. При 0,7–1,0 МПа и использовании воздуха образуется 80–85%-ная HNO_3 и азеотропная смесь А. к. с водой. Жидкий N_2O_4 получают гл. обр. путем растворения NO_2, содержащегося в нитрозном газе, 80–100%-ной HNO_3 с послед. разгонкой этого р-ра и конденсацией жидкого N_2O_4.

А. к. особой чистоты производят ректификацией 97–98,5%-ной HNO_3 в аппаратуре из силикатного или кварцевого стекла. Содержание примесей в такой к-те менее $1 \cdot 10^{-6}$% по массе.

Метод получения А. к., основанный на взаимод. N_2 и O_2 воздуха выше 2200 °С ($N_2 + O_2 \rightarrow 2NO + 180{,}6$ кДж) с послед. быстрым охлаждением NO, его окислением и абсорбцией NO_2 водой, распространения пока не получил.

Осн. кол-во разб. HNO_3 расходуется в произ-ве NH_4NO_3 и сложных минер. удобрений, нитратов Na, K, Ca и др., в гидрометаллургии. Конц. к-та используется при получении ВВ, H_2SO_4, H_3PO_4, ароматич. нитросоединений, красителей, входит в состав ракетного топлива. А. к. используется также для травления металлов, полупроводниковых материалов и др.

Произ-во А. к. взрывоопасно из-за использования в нем горючих и взрывоопасных в-в – NH_3 и прир. газа. Под действием А. к. воспламеняются бумага, масло, древесина, уголь. При попадании на кожу она вызывает ожоги. Аммиак, пары HNO_3, оксиды азота токсичны. ПДК паров HNO_3 и оксидов азота 2 мг/м^3 (в пересчете на NO_2). Произ-во А. к. в развитых кап. странах ок. 22 млн. т (1982).

Лит.: Справочник азотчика, под ред. Н. А. Симулина [и др.], т. 2, М., 1969; Атрощенко В. И., Каргин С. И., Технология азотной кислоты, М., 1970; Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности, под ред. В. М. Олевского, М., 1985. *А. А. Солоха.*

АЗОТНОВА́ТИСТАЯ КИСЛОТА́ HON=NOH, бесцв. кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Уже при 25 °С разлагается на N_2O и H_2O. Хорошо раств. в воде, этаноле, хуже – в эфире. Слабая двухосновная к-та: pK_{a_1} 7, pK_{a_2} 11. Образует термически неустойчивые соли – гипонитриты $M^I_2N_2O_2$, $M^{II}N_2O_2$ и еще менее устойчивые – гидрогипонитриты $M^IHN_2O_2$. Окисляется на воздухе до HNO_3 и HNO_2, под действием сильных окислителей, напр. $KMnO_4$, – до HNO_3. Реагирует с I_2 ($H_2N_2O_2 + 3I_2 +$ + $3H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2 + 6HI$), HNO_2 ($H_2N_2O_2 +$ + $HNO_2 \rightarrow HNO_3 + N_2 + H_2O$). Взрывается при сильном мех. воздействии. Получают А. к. из гипонитритов, напр. взаимод. $Ag_2N_2O_2$ с HCl в эфире. Гипонитриты синтезируют, напр., восстановлением NO, NO_2 или нитритов амальгамами. *Э. Г. Раков.*

АЗО́ТНЫЕ УДОБРЕ́НИЯ, содержат в кач-ве основного питательного элемента азот. Различают след. виды: аммиачные, аммонийные, нитратные, аммонийно-нитратные, амидные, аммонийно-нитратно-амидные. Вырабатывают в твердом или жидком виде (табл. 1 и 2).

Табл. 1. – ХАРАКТЕРИСТИКА ТВЕРДЫХ АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ

Удобрение	Содержание азота (в пересчете на сухое в-во), % по массе	Гигроскопичность (равновесная влажность воздуха над насыщ. р-ром при 20 °С), %
Аммиачная селитра	34,0–34,5	66,9
Карбамид (мочевина)	46,0	80,0
Сульфат аммония	20,8–21,0	81,0
Сульфат-нитрат аммония	26,0	—
Натриевая селитра	15,0–16,0	77,1
Кальциевая селитра	17,5	55,4
Известково-аммиачная селитра	20,0–28,0	—

Аммиачные и аммонийные удобрения: жидкий NH_3, аммиачная вода, сульфаты аммония $(NH_4)_2SO_4$ и аммония-натрия $(NH_4)_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ и др. Растворяясь в т. наз. почвенном р-ре (почвенной влаге), значит. часть ионов NH_4^+ связывается в почве в малоподвижную форму. Последняя под действием присутствующих в почве нитрифицирующих бактерий постепенно переходит в более подвижную нитратную форму, хорошо усваиваемую растениями. Эти удобрения пригодны для всех с.-х. культур и применяются на некислых почвах и кислых почвах при их известковании.

Нитратные удобрения: натриевая и кальциевая селитры (см. *Натрия нитрат, Кальция нитрат*). Ионы Na^+ и Ca^{2+} поглощаются твердой фазой почвы и используются растениями в меньших кол-вах, чем нитратный азот, к-рый остается в почвенной влаге. Поэтому длительное применение нитратных удобрений может иногда приводить к подщелачиванию почвы. Их используют на всех почвах для предпосевного внесения и подкормки всех видов растений в период вегетации.

Табл 2 - ХАРАКТЕРИСТИКА ЖИДКИХ АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ

Состав, % по массе				Содержание азота, % по массе	Давление паров (40 °С), МПа	Т-ра выпадения твердой фазы, °С
своб NH_3	NH_4NO_3	$CO(NH_2)_2$	H_2O			
			На основе аммиачной селитры			
26,3	55,5	—	18,2	41,0	0,20	−31,7
22,2	65,0	—	12,8	41,0	0,17	−6,1
16,6	66,8	—	16,6	37,0	0,10	+8,9
			На основе аммиачной селитры и карбамида			
19,0	58,0	11,0	12,0	41,0	0,17	−13,9
—	44,3	35,4	20,3	32,0	0,10	0
—	39,5	30,5	30,0	28,0	1,0	−17,2
			Аммиачная вода			
24,3	—	—	75,5	20,0	0,10	−56,6
30,0	—	—	70,0	24,7	0,18	−80,0
			Жидкий аммиак			
100,0	—	—	—	82,2	0,16	−77,7

Аммонийно-нитратные удобрения: аммиачная селитра (см. *Аммония нитрат*) и аммиакаты на ее основе, сульфат-нитрат аммония $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$, известково-аммиачная селитра - смесь $CaCO_3$ и NH_4NO_3. Эти удобрения можно использовать в разл. климатич. зонах под разные почвы и все виды культур.

Амидные удобрения. Различают хорошо р-римые (быстро действующие) и плохо р-римые (медленно действующие). К первым относится карбамид, ко вторым - уреаформ (см. *Карбамидо-формальдегидное удобрение*) и изобутиленкарбамид (содержит 31% общего азота), получаемый конденсацией изомасляного альдегида с карбамидом. Области применения и масштабы произ-ва медленно действующих удобрений из-за их высокой стоимости пока ограничены.

Аммонийно-нитратно-амидные удобрения: концентриров. водные р-ры карбамида и нитрата аммония и р-ры их в аммиачной воде (аммиакаты). Эффективны как для внесения в почву, так и для подкормки растений (аммиакаты пригодны только для подкормки невегетирующих с.-х. культур).

Использование А. у. (кроме нитратных) особенно целесообразно в районах, обеспеченных влагой, и в условиях орошения. Дозы внесения в СССР - 30–300 кг/га (в пересчете на азот). Мировое произ-во 74,8 млн. т/год (в пересчете на азот, 1985), в т ч. в СССР - 15,2 млн. т/год (1986).

Лит Клевке В А, Поляков Н Н, Арсеньева Л З, Технология азотных удобрений, 2 изд, М, 1963, Соколовский А А, Уианяиц Т П, Краткий справочник по минеральным удобрениям, М, 1977, Справочная книга по химизации сельского хозяйства, под ред В М Борисова, 2 изд М, 1980, Агрохимия, под ред Б А Ягодина, М, 1982, Олевский В М [и др], «Химия в сельском хозяйстве», 1983, № 5, с 28–32, Артюшин А М, Державин Л М, Краткий справочник по удобрениям, 2 изд, М., 1984.

Н Н Поляков.

АЗОТОЛЫ, см. *Азогены.*

АЗОТФИКСАЦИЯ биологическая (от *азот* и ср. лат. fixatio - закрепление), связывание азота атмосферы и перевод его в азотсодержащие соед. микроорганизмами (свободноживущими или находящимися в симбиозе с растениями) или цианобактериями. Первый стабильный продукт, образующийся в результате А., - аммиак, синтез к-рого катализирует мультифермент нитрогеназа. Последняя состоит из Mo–Fe-белка (собственно нитрогеназа) и Fe-белка (редуктаза нитрогеназы). Активностью обладает лишь комплекс обоих компонентов. Mo–Fe-Белок (мол. м. 200–250 тыс.) состоит из четырех субъединиц двух типов, содержит 2 атома Mo (в виде FeMo-кофактора), 28–34 атома негеминового Fe и 18–24 атома сульфидной S. Fe-Белок (мол. м. 50–60 тыс.) состоит из двух одинаковых субъединиц. Нитрогеназы, выделенные из разл. источников, во многом сходны, что подтверждается возможностью получения активных «гибридных» нитрогеназ (напр., Mo–Fe-белка из азотобактера с Fe-белком из клубеньков бобовых растений). Кроме N_2, нитрогеназа восстанавливает ряд соед., имеющих тройную связь (напр., азиды, цианиды, ацетилен). Способность нитрогеназы восстанавливать ацетилен используется для определения азотфиксирующей активности.

Для своего функционирования нитрогеназа нуждается в непрерывном притоке как энергии (в форме АТФ), так и электронов. Это обеспечивается благодаря дыханию и брожению, происходящим в микроорганизмах или в результате фотосинтеза. АТФ специфически связывается с Fe-белком, и образовавшийся комплекс переносит электроны от ферредоксина (железосодержащий белок - донор электронов) к Mo–Fe-белку. Восстановленный Mo–Fe-белок связывает N_2 и восстанавливает его до NH_3.

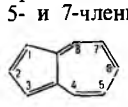
Установлена структура и локализация генов А. Осуществлен их перенос из азотфиксирующей бактерии в кишечную палочку, у к-рой после этого появляется способность к А. Исследования в этой области направлены на поиски высокоактивных штаммов азотфиксирующих бактерий, изучение возможности переноса генов А. в высшие растения (это позволило бы избавиться от необходимости применения азотных удобрений). Большое практич. значение имело бы создание более эффективных катализаторов для пром. синтеза NH_3 из N_2, подобных по механизму действия нитрогеназе.

А. играет важную роль в круговороте азота в природе и обогащении почвы и водоемов связанным азотом. Микроорганизмы, фиксирующие N_2 в симбиозе с растениями, могут обогащать 1 га почвы на 200–500 кг азота в год.

Лит Проблемы фиксации азота, М, 1982, Молекулярные механизмы усвоения азота растениями, М, 1983.

Н П Львов

АЗУЛЕ́НЫ (бицикло[5.3.0]декапентаены), небензоидные ароматич. соед., содержащие конденсированную систему из 5- и 7-членного циклов.



I

Все атомы углерода 5-членного цикла несут небольшой отрицат. заряд, 7-членного (кроме атомов углерода, общих для обоих циклов) — положительный, вследствие чего А. обладают дипольным моментом.

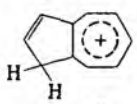
А. - обычно кристаллы синего или сине-фиолетового цвета; перегоняются с паром. Раств. в углеводородах. Выше 300 °С изомеризуются в нафталин и его гомологи. В УФ-спектрах максимумы поглощения в области 550–700 нм. В ИК-спектрах характеристич. полосы при частотах 1570–1577 $см^{-1}$ (С—С) и 3030–3086 $см^{-1}$ (С—Н).

Простейший представитель А. - азулен (ф-ла I): синие кристаллы, т. пл. 99 °С, т. кип. 170 °С; μ $3{,}333 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Энергия стабилизации 72 кДж/моль. Гидрируется, окисляется на воздухе и под действием $KMnO_4$ с образованием CO_2, $(COOH)_2$ и др.

А. содержатся в эфирных маслах и поэтому для них сохранились названия, образованные прибавлением к слову «азулен» части латинского названия соответствующего растения, напр. гвайазулен (1,4-диметил-7-изопропилазулен) - из древесины Guaiacum officinali L., хамазулен (1,4-диметил-7-этилазулен) - из ромашки Matricaria chamomilla L.

Вследствие повыш. электронной плотности на атомах углерода 5-членного цикла А. проявляют высокую активность в р-циях с электроф. агентами. Они легко образуют

π-комплексы с электронодефицитными соед., напр. тринитробензолом, пикриновой к-той, тетрацианхинодиметаном, карбонилами металлов. Благодаря высокой основности при действии минер. или апротонных к-т А. образуют соли, напр. ф-лы II

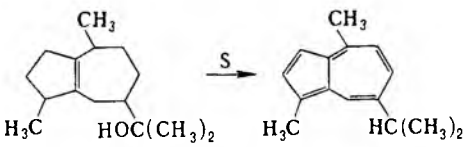


II

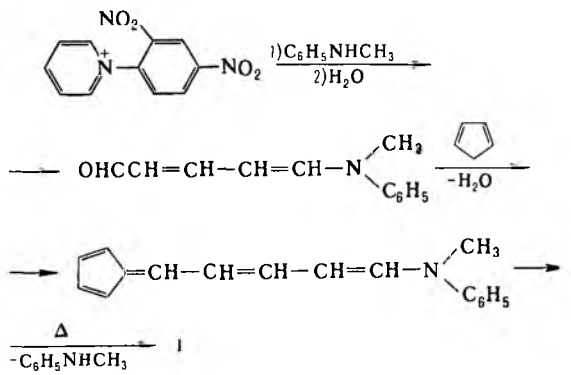
Способность растворяться в 60%-ной H_2SO_4 или 85%-ной H_3PO_4 с образованием солей используется для выделения А., поскольку соль гидролизуется при разбавлении кислотного раствора водой.

Биполярное строение объясняет бо́льшую легкость электроф. замещения в А., чем в ароматич. соединениях, причем первый заместитель вступает в положение 1, второй – в 3. В этих р-циях (напр., нитрование, галогенирование, ацилирование, азосочетание) А. по реакц. способности аналогичны высокоактивным 5-членным гетероциклам. Радикальное замещение при взаимод. А. с нитрозоацетанилидом или диазосоединениями происходит также в положение 1 или 3. Нуклеоф. реагенты (напр., RLi, RMgX) вступают в положение 4 или 8, а также 6.

В пром-сти А. получают дегидрированием в присут. окислителей (S или Se) сесквитерпенов, выделяемых из эфирных масел, напр. гвайазулен синтезируют дегидратацией гвайола, выделенного из масла древесины гваяка, с послед. дегидрированием:



Наиб. удобен синтез из солей пиридиния или пирилия и циклопентаднена или их гомологов, напр.:

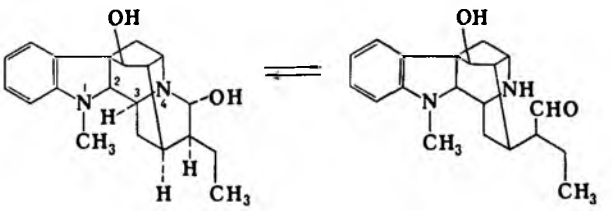


Многие А. обладают бактериостатич. и противовоспалит. активностью, благодаря чему их широко применяют как компоненты зубных паст и косметич. изделий.

Лит Хельброннер Е, в кн Небензоидные ароматические соединения, пер с англ, М, 1963, с 176–278, Мочалин В Б, Поршнев Ю Н, «Успехи химии», 1977, т 46, в 6, с 1002–40 *Р Я Попова*

АЙМАЛИН (раувольфин, неоаймалин, раувонин, тахмалин), мол. м. 326,44, алкалоид, содержащийся в нек-рых видах растений рода раувольфия (Rauwolfia) семейства кутровых (Apocynaceae). Бесцв. кристаллы, т. пл. 205–207 °С, $[\alpha]_D^{20}$ + 144° (хлороформ); плохо раств. в воде (6,73 ммоль/л). Основание средней силы, протонируется по атому N^4, pK_a 8,32; при pH 7,3 и 22 °С ионизован на 90,3%. Образует моногидрохлорид (т пл. 140 °С), иодметилат (229 °С). Проявляет св-ва аминоспиртов и аминоальдегидов, т. к. существует в виде двух таутомеров Биогенетич. предшественник А – триптофан

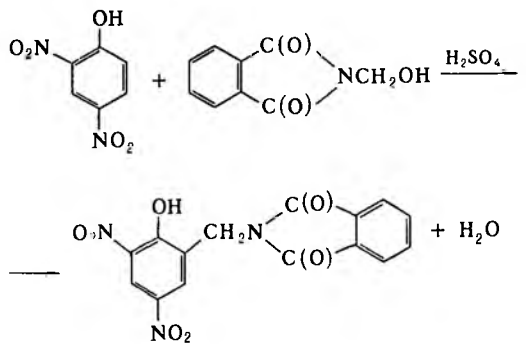
В пром-сти А выделяют из корней раувольфии змеиной (Rauwolfia serpentina). Определяют его методом тонкослойной хроматографии.



А. снижает артериальное давление, замедляет частоту сердечных сокращений, обладает антихолинэстеразным действием. Применяется как антиаритмич. лек. ср-во. $ЛД_{50}$ 130 мг/кг (белые мыши, внутрибрюшинно).

Лит. Садритдинов Ф С, Курмуков А Г, Фармакология растительных алкалоидов и их применение в медицине, Таш, 1980, с 20–23, Taylor W I, в кн Alkaloids, ed by R H F Manske, v 8, N Y, 1965, p 785–814, v 11, N Y, 1968, p 41–72 *А А Ибрагимов*

АЙНХОРНА РЕАКЦИЯ (р-ция Черняка–Айнхорна), замещение атома Н в ароматич. соед. на амидо- или имидометильную группу действием соотв. N-гидроксиметиламида или N-гидроксиметилимида, напр.:



Процесс обычно проводят в конц. H_2SO_4, реже используют спиртовый р-р HCl, H_3PO_4, BF_3 или безводный $AlCl_3$. При применении H_2SO_4 побочная р-ция – сульфирование ароматич. соединения. Для введения одной группы исходные соед. берут в стехиометрич. кол-вах.

В р-цию, подобную А. р., вступают алифатич. соед. с активиров. атомом Н у атома углерода.

Введение имидометильной группы впервые осуществил Черняк в 1902, амидометильной группы – А. Айнхорн в 1905.

Лит Цаугг Г, Мартин В, в сб Органические реакции, пер с англ, сб 14, М, 1967, с 65–286, Guise G, Buehler A, «Textile Research Journal», 1977, v 47, № 7, p 496–501 *Г Л Мищенко*

АКАРИЦИДЫ (от греч. ákari – клещ и лат. caedo – убиваю), в-ва и препараты, убивающие клещей. Осн. кол-во используют для борьбы с растительноядными клещами – вредителями хлопчатника, плодовых, овощных, зерновых и др. культур. Старейшие А., *не утратившие своего значения*, – минер. масла и 4,6-динитро-*о*-крезол, применяемые в садах во время зимней диапаузы клещей, а также сера и известково-серный отвар. Начиная с 1950-х гг. разработаны и введены в практику высокоэффективные А. – представители разл. групп орг. соединений.

Механизм действия А. изучен мало. Часто одни и те же в-ва проявляют одновременно св-ва А. и инсектицидов (инсектоакарициды), напр. фосфорорг. инсектициды (фосфамид, фозалон, карбофос, формотион и др) и нек-рые инсектициды из группы карбамоилоксимов (альдикарб, бутокарбоксим). Нек-рые А. являются одновременно и фунгицидами (акарофунгициды).

Выбор А. определяется биол. особенностями клещей, длительностью и силой действия А. на те или иные стадии их жизненного цикла (яйца, личинки, нимфы, взрослые клещи). Мн. клещи размножаются очень быстро (напр., паутинные дают до 20–30 генераций в год); у них быстро происходит отбор и возникают расы, устойчивые (рези-

стентные) к тем или иным А. Этим обусловлена необходимость чередовать применение А. с разным механизмом действия, использовать их смеси, а также периодически обновлять ассортимент А.

А. необходимы также для борьбы с клещами-эктопаразитами (из семейств иксодовых, аргасовых и дерманиссид), к-рые наносят большой экономич. ущерб в животноводстве и являются переносчиками возбудителей ряда болезней людей и животных. Для этой цели используют обычно фосфорорг. соединения, N-метилкарбаматы или амидины. Для борьбы с амбарными клещами, повреждающими продовольств. запасы, применяют фумиганты, обладающие свойствами А. (металлилхлорид, метилбромид и др.).

Ниже описаны основные А., применяемые в растениеводстве (по данным на 1983); *показатель* $ЛД_{50}$ *приведен для* крыс (в случае дикофола и динокапа – для мышей) при введении перорально.

Азоциклотин [1-(трициклогексилстаннил)-1,2,4-триазол, ф-ла I]: т. пл. 218 °С; форма применения – смачивающийся порошок (перопал); норма расхода 0,5–1 кг/га; $ЛД_{50}$ 99 мг/кг.

Акартан: смесь дикофола и динокапа (2:1 по массе); форма применения – концентрат эмульсии; норма расхода 2–4 кг/га. Применяется также как фунгицид.

Амитраз [1,3-ди-(2,4-ксилилимино)-2-метил-2-азапропан] $(CH_3)_2C_6H_3N{=}CHN(CH_3)CH{=}NC_6H_3(CH_3)_2$: т. пл. 86–87 °С; формы применения – смачивающийся порошок и концентрат эмульсии (митак, тактик). Используется также в ветеринарии.

Бинапакрил [(2-*втор*-бутил-4,6-динитрофенил)-3-метилкротонат] (*втор*-C_4H_9)-4,6-$(NO_2)_2C_6H_2OCOCH{=}C(CH_3)_2$: т. пл. 68–69 °С; форма применения – смачивающийся порошок (акрицид); норма расхода 1–2 кг/га; $ЛД_{50}$ 120 мг/кг. Применяется также как фунгицид.

Бромпропилат (изопропил-4,4′-дибромбензилат) $(BrC_6H_4)_2C(OH)COOCH(CH_3)_2$: т. пл. 77 °С; форма применения – концентрат эмульсии (неорон); норма расхода 0,75–1 кг/га; $ЛД_{50}$ 1700 мг/кг.

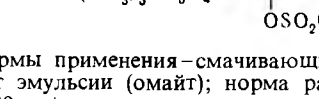
Дикофол [2,2,2-трихлор-1,1-ди(*п*-хлорфенил)этанол] $(ClC_6H_4)_2C(OH)CCl_3$: т. пл. 78,5–79,5 °С; форма применения – концентрат эмульсии (кельтан); норма расхода 0,4–2 кг/га; $ЛД_{50}$ 430 мг/кг.

Динобутон (2-*втор*-бутнл-4,6-динитрофенилизопропилкарбонат) 2-(*втор*-C_4H_9)-4,6-$(NO_2)_2C_6H_2OCOOCH(CH_3)_2$: т. пл. 61–62 °С; форма применения – смачивающийся порошок (изофен, акрекс); норма расхода 0,5–4 кг/га; $ЛД_{50}$ 119–142 мг/кг. Применяется также как фунгицид.

Динокап [2,4-динитро-6-(2-октил)фенилкротонат] 2,4-$(NO_2)_2$-6-$[CH_3(CH_2)_5CH(CH_3)]C_6H_2OCOCH{=}CHCH_3$, вязкая жидкость; формы применения – смесь с дикофолом (акартан) или смачивающийся порошок (каратан), используемый также как фунгицид; $ЛД_{50}$ 112 мг/кг.

Известково-серный отвар (ИСО) $CaS\cdot S_x$; готовят из 1,8 мас. ч. S, 1 мас. ч. извести и 10 мас. ч. воды непосредственно перед применением, нагретую смесь разбавляют водой до образования смеси плотн. 0,5–1° по Боме. Высокотоксичен.

Пропаргит [2-(4-*трет*-бутилфеноксициклогексил)пропин-2-ил-сульфит, ф-ла II]: т. кип. 90 °С/0,3 мм рт. ст.;



формы применения – смачивающийся порошок и концентрат эмульсии (омайт); норма расхода 0,7–1,1 кг/га; $ЛД_{50}$ 2200 мг/кг.

Сера. Формы применения – молотая S (норма расхода 15–30 кг/га), коллоидная S и смачивающийся порошок (1,6–16 кг/га в обоих случаях). Применяется также как фунгицид.

Тетрадифон (2,4,4′,5-тетрахлордифенилсульфон) $Cl_3C_6H_2SO_2C_6H_4Cl$: т. пл. 148–149 °С; форма применения – смачивающийся порошок (тедион); норма расхода 0,5–2,7 кг/га; $ЛД_{50} > 5000$ мг/кг.

Тетрасул (2,4,4′,5-тетрахлордифенилсульфид) $Cl_3C_6H_2SC_6H_4Cl$: т. пл. 87,3–87,7 °С; форма применения – смачивающийся порошок (анимерт); норма расхода 0,4–1 кг/га; $ЛД_{50}$ 3010 мг/кг.

Фенбутатин-оксид (*бис*-[*трис*-(2-метил-2-фенилпропил)олово]оксид) $([(CH_3)_2C(C_6H_5)CH_2]_3Sn)_2O$: т. пл. 138–139,5 °С; форма применения – смачивающийся порошок (вендекс, торк); норма расхода 0,75–1,25 кг/га; $ЛД_{50}$ 1400 мг/кг.

Флуфенамин [2,4-динитро-5′,6-*бис*-(трифторметил)-2′-хлордифениламин] $(NO_2)_2CF_3C_6H_2NHC_6H_3ClCF_3$: т. пл. 166 °С; форма применения – смачивающийся порошок (фентрифанил); $ЛД_{50}$ 94 мг/кг.

Хлорпропилат (изопропил-4,4′-дихлорбензилат) $(ClC_6H_4)_2C(OH)COOCH(CH_3)_2$: т. пл. 73–75 °С; форма применения – концентрат эмульсии; норма расхода 0,3–1,2 кг/га; $ЛД_{50} > 5000$ мг/кг.

Цигексатин (*трициклогексилоловогидроксид*) $(C_6H_{11})_3SnOH$: т. пл. 195–198 °С (для техн. продукта); форма применения – смачивающийся порошок (пликтран); норма расхода 1–2,5 кг/га; $ЛД_{50}$ 540 мг/кг.

Лит Мельников Н Н, Новожилов К В, Белан С Р, Пылова Т Н, Справочник по пестицидам, М, 1985, Санин В А, Градов А Ф, Пестициды Справочник, К, 1985, Buchel K H, Pflanzenschutz und Schadlingsbekampfung, Stuttg, 1977

Г С Швиндлерман

АКВАКО́МПЛЕКСЫ, координац. соед., содержащие в качестве лигандов одну или неск. молекул воды. Последняя связана с центр. атомом металла через атом кислорода. Различают А. катионного типа (напр., $[Co(H_2O)_6]Cl_2$), анионного (напр., $K[Cr(H_2O)_2(OH)_4]$) и комплексы-неэлектролиты (напр., $[PtCl_4(H_2O)_2]$).

А. во мн. случаях легко образуются в водных р-рах из др. координац. соед. в результате внутрисферного замещения, гидратации катионов, а также присоединения молекул H_2O. В последнем случае координац. число центр. атома может повыситься, напр. в результате присоединения к анионам $[AuCl_4]^-$ или $[PtCl_4]^-$ двух молекул воды.

В лабильных А. аквагруппы вступают в р-ции обмена с высокой скоростью. Так, время практически полного изотопного обмена H_2O на $^{18}H_2O$ в $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ и др. составляет при 25 °С ок. 1 мин. Для стабильных А., напр. $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, время полупревращения при изотопном обмене – ок. 40 ч при 25 °С.

А. обладают кислотными св-вами, напр.:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+$$

Для $[Rh(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ pK кислотной диссоциации 5,86, для $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ 5,69, для $[Pt(NH_3)_5H_2O]^{4+}$ 4,00.

Лит Дракин С И, Шпакова С Г, Дель Пино Х, в кн Физика молекул, в 2, К, 1976, с 75–90

Н Н Желиговская

АКВАМЕТРИЯ (от лат. aqua – вода и греч. metrēō – измеряю), совокупность методов количеств. определения воды в разл. объектах. Позволяет определять (суммарно и дифференцированно) воду в разл. формах: растворенную, адсорбированную, гидратную, кристаллизационную, окклюдированную и т. д. Наиб. распространены титриметрич. методы с использованием реактива Фишера (р-ра I_2 и SO_2 в пиридине и метаноле) и его модификаций, основанные на стехиометрич. высокоселективной р-ции I_2 с SO_2, к-рая протекает только в присут. H_2O. Они дают надежные результаты при определении от $5\cdot10^{-5}$ до 100% воды в газообразных, жидких и твердых в-вах и обычно применяются в метрологии для калибровки др. методов определения воды. При определении не менее 0,01 г навеску исследуемого в-ва высушивают в термостате при 100–105 °С; о кол-ве воды судят по уменьшению массы навески. При содержании в образце 0,3–8,0 г воды последнюю отгоняют с орг. р-рителем (бензол, толуол, ксилол) и измеряют ее объем (метод Дина и Старка). *Применяют также методы* А., осно-

ванные на измерениии оптич., электрич. и других физ. величин, зависящих от кол-ва воды в исследуемом в-ве.

Для определения небольших (до 0,01% и меньше) кол-в наиб. пригодны молекулярная спектроскопия, газовая хроматография, методы Фишера, а также т. наз. кальций-гидридные методы и кулонометрия по принципу Кейделя. В кальций-гидридных методах содержание воды рассчитывают по объему газа (H_2 или ацетилена), выделившегося при взаимод. воды со специфич. реагентами (соотв. гидридом или карбидом Са). В методе Кейделя используют спиральные платиновые электроды, покрытые тонкой пленкой P_2O_5, к-рый количественно реагирует с водой с образованием метафосфорных к-т. Кол-во электричества, израсходованное на электрохим. разложение к-т, эквивалентно кол-ву определяемой воды. Этим способом можно определять воду в газах, не полимеризующихся в присут. P_2O_5. Наиб. чувствительны (но менее точны) методы реакц. газовой хроматографии и ИК-спектроскопии, в к-рых с помощью специфич. хим. реагентов (гидридов металлов, CaC_2 и др.) воду количественно переводят в в-ва (H_2, ацетилен и др.), более удобные для детектирования.

Реакционной А. наз. методы, основанные на определении стехиометрич. кол-ва воды, выделившейся или поглощенной в результате р-ции с участием анализируемого в-ва в неводной среде или твердой фазе. Эти методы применяют: для функционального анализа орг. и неорг. соед., в т. ч. спиртов, эфиров, к-т, аминов, оксидов и гидроксидов, элементоорг. соед.; для изучения роли и состояния воды в катализаторах и сорбентах, кинетики нуклеоф. присоединения, гидролиза, конденсации и др. р-ций орг. соед., гидратации биополимеров и их комплексов и т. д.

Лит. Климова В. А., Основные микрометоды анализа органических соединений, 2 изд., М., 1975, Ничуговский Г. Ф., Определение влажности химических веществ, Л., 1977, Митчелл Дж., Смит Д., Акваметрия, пер. с англ., 2 изд., М., 1980

Ф. Б. Шерман

АКВАТО́Л, гелеобразное бризантное ВВ, содержащее тринитротолуол(тротил), воду, NH_4NO_3 и $NaNO_3$. Вода придает смеси пластичность, повышает плотность заряда, уменьшает чувствительность ВВ и, следовательно, опасность в обращении с ним. В кач-ве дополнит. высококалорийного горючего в А. вводят порошкообразный Al, иногда в виде *алюмотола*. Для предотвращения расслоения компонентов смеси, придания ей большей однородности, пластичности добавляют 1–3% водорастворимого полимера (Na- или NH_4-соль карбоксиметилцеллюлозы, полиакриламид и др.). Для сохранения текучести А. при низкой т-ре в него вводят антифризы. Энтальпия взрыва А. от -3, до -4 МДж/кг, содержащего Al до -5 МДж/кг. Плотность заряда 1,4–1,6 г/см^3.

Применяют А. как ВВ на открытых горных разработках. Его выпускают в полиэтиленовой оболочке, к-рую перед помещением А. в скважину обычно разрезают. Производят также безводную смесь (как основу для А.), в к-рую вводят воду непосредственно перед применением. При достаточном содержании воды А. подвижен и может подаваться в скважину по шлангу.

Лит. Поздияков З. Г., Росси Б. Д., Справочник по промышленным взрывчатым веществам, 2 изд., М., 1977

Б. Н. Кондриков

АККУМУЛЯ́ТОРЫ электрические (от лат. accumulator – собиратель, накопитель), хим. источники тока многократного действия. При заряде от внеш. источника электрич. тока в А. накапливается энергия, к-рая при разряде вследствие хим. р-ции непосредственно превращ. снова в электрическую и выделяется во внеш. цепь. По принципу работы и осн. элементам конструкции А. не отличаются от *гальванических элементов*, но электродные р-ции, а также суммарная токообразующая р-ция в А. обратимы. Поэтому после разряда А. может быть снова заряжен пропусканием тока в обратном направлении: на положит. электроде при этом образуется окислитель, на отрицательном – восстановитель.

Наиб. распространены свинцовые А., часто наз. также кислотными. Их действие основано на р-ции:

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \underset{\text{Заряд}}{\overset{\text{Разряд}}{\rightleftarrows}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Электролит – р-р H_2SO_4 с концентрацией 12–24% по массе в разряженном состоянии и 28–40% в заряженном. Напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) 1,95–2,15 В. Чаще всего применяют электроды из пасты, содержащей смесь Pb_3O_4 и PbO с H_2SO_4 (активная масса); эту пасту намазывают на профилированную сетку-токоотвод из сплава Pb с 2–12% Sb. Электроды формируют, пропуская через р-р электролита зарядный ток в определенном режиме; при этом на одном электроде образуется PbO_2, на другом – Pb. Затем электроды отмывают и сушат в условиях, исключающих возможность окисления Pb. А., собранные из таких электродов, после заливки у потребителя р-ром H_2SO_4 готовы к эксплуатации без подзаряда (остальные виды А. требуют дополнит. заряда). Применяют также панцирные электроды, в к-рых активная масса заключена в перфорированную пластмассовую или тканевую трубку.

Первый свинцовый А. был создан Г. Планте в 1859. Сейчас более половины мирового произ-ва Pb расходуется на изготовление свинцовых А. с единичной емкостью 2–5000 А·ч и уд. энергией 25–40 Вт·ч/кг. Осн. достоинства таких А.: относит. дешевизна, пологие разрядная и зарядная кривые, возможность работать в разл. режимах разряда; недостаток – невысокий ресурс работы (число допустимых циклов заряд – разряд для стартерных А. 100–300, для тяговых с панцирными электродами 800–1500). В конце заряда на электродах свинцового А. наблюдается заметное выделение газов, к-рые часто увлекают за собой туман из капель H_2SO_4. В связи с этим большое внимание уделяется созданию герметизированных свинцовых А.

Щелочные никель-кадмиевые (НКА) и никель-железные (НЖА) А. по распространению занимают второе место после свинцовых. Токообразующая реакция

$$2NiOOH + M + 2H_2O \underset{\text{Заряд}}{\overset{\text{Разряд}}{\rightleftarrows}} 2Ni(OH)_2 + M(OH)_2,$$

где M – Cd или Fe. Электролит – водный р-р KOH, в к-рый иногда вводят LiOH для улучшения работоспособности окисноникелевого электрода. НРЦ составляет 1,30–1,34 В для НКА и 1,37–1,41 В для НЖА (спустя нек-рое время после окончания заряда), уд. энергия 20–35 Вт·ч/кг. Щелочные А. имеют, как правило, высокий ресурс – 1–2 тыс. циклов. Электроды м. б. разл. конструкции: ламельные, в к-рых активная масса заключена в плоские коробочки – ламели из перфорированной стальной ленты; спеченные, в к-рых активная масса вводится в поры основы, образуемой при спекании порошкообразного металлич. Ni; прессованные, в к-рых активную массу под давл. 35–60 МПа напрессовывают на стальную основу (толщина пластин 0,8–1,8 мм).

НЖА используют в осн. для изготовления тяговых аккумуляторных батарей большой емкости (до 1200 А·ч). Они дешевле НКА, но характеризуются повыш. саморазрядом из-за коррозии железа в щелочном р-ре; кроме того, у них более низкие значения отдачи по току и по энергии. В НКА не наблюдается коррозии Cd и связанного с ней газовыделения, что обусловливает большую длительность сохранения заряженного состояния и возможность полной герметизации А. Герметичные НКА выпускают емкостью от 0,01 до 160 А·ч. Их широко используют как источники электрич. энергии в приборах бытовой техники, ср-вах связи и т. п.

Серебряно-цинковые А. со щелочным электролитом имеют высокую уд. энергию (до 130 Вт·ч/кг) и способны разряжаться большими токами, но из-за высокой стоимости серебра нашли применение только в специальных отраслях, напр. в космической технике. Токообразующая р-ция:

$$Ag_2O + Zn \underset{\text{Заряд}}{\overset{\text{Разряд}}{\rightleftarrows}} ZnO + 2Ag$$

При заряде возможно также образование AgO. Поэтому на зарядных и разрядных кривых наблюдаются ступени, соответствующие р-циям с участием Ag_2O и AgO. НРЦ 1,60–1,85 В, ресурс не превышает 100–200 циклов.

Попытки замены Ag др. материалами привели к созданию никель-цинковых А., в к-рых используют спеченный или прессованный окисноникелевый электрод от НКА и цинковый электрод от серебряно-цинковых А. Токообразующая р-ция:

$$2NiOOH + Zn + H_2O \underset{\text{Заряд}}{\overset{\text{Разряд}}{\rightleftarrows}} 2Ni(OH)_2 + ZnO$$

НРЦ 1,74–1,78 В, уд. энергия ок. 60 Вт·ч/кг, ресурс ок. 300 циклов. Разрабатываемые варианты этих А. предназначены в осн. для электромобилей, но широкому использованию их мешает недостаточный пока ресурс работы.

В никель-водородных А. протекает след. токообразующая р-ция:

$$2NiOOH + H_2 \underset{\text{Заряд}}{\overset{\text{Разряд}}{\rightleftarrows}} 2Ni(OH)_2$$

Выделяющийся при заряде H_2 накапливается под давлением. Поэтому блок с электродами помещают в стальной цилиндр, выдерживающий давления до 10 МПа. НРЦ 1,32–1,36 В, уд. энергия 50–60 Вт·ч/кг, ресурс неск. тысяч циклов. Из-за дороговизны произ-ва такие А. применяют пока только в космич. технике.

Среди перспективных конструкций А. с неводными электролитами наиб. интерес представляют серно-натриевые с твердым керамич. электролитом из алюминатов натрия, обладающим проводимостью по ионам Na^+. Рабочая т-ра такого А. 300–350 °С. Токообразующая р-ция:

$$3S + 2Na \underset{\text{Заряд}}{\overset{\text{Разряд}}{\rightleftarrows}} Na_2S_3$$

НРЦ 2,08 В. Осн. трудность при разработке: создание технологии изготовления тонких, но достаточно стойких деталей из твердого электролита. Разрабатывают также высокотемпературные сульфид-железо-литиевые А.; в них вместо твердого электролита применяют расплав солей, окислителями служат FeS или FeS_2. По своим характеристикам эти А. близки к серно-натриевым.

Если требуется более высокое напряжение, чем у отдельного А., применяют аккумуляторные батареи, состоящие из последовательно включенных А., имеющих общий корпус, выводы и маркировку. Батареи широко применяют в транспортных ср-вах для запуска двигателей, освещения и др. Тяговые батареи используют для силовых установок электрокаров, стационарные большой емкости – для электропитания телефонных сетей, в кач-ве аварийных источников электроэнергии на случай перебоев в электросети (напр, в операционных). Малогабаритные герметичные батареи применяют для питания переносных радиоприемников и др. устройств. Большое внимание уделяется разработке батарей для электромобилей. Мировое произ-во одних лишь стартерных батарей из свинцовых А. превышает 100 млн. штук в год.

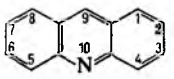
В отличие от гальванич. элементов А. требуют ухода при эксплуатации: их необходимо заряжать, периодически доливать электролит и поддерживать постоянной его концентрацию, проводить тренировочные и контрольные зарядно-разрядные циклы и т. п. Разрабатывают т. наз. малообслуживаемые и необслуживаемые А., уход за которыми упрощен.

Лит Романов В В, Хашев Ю М, Химические источники тока, 2 изд, М, 1978, Багоцкий В С, Скуидин А М, Химические источники тока, М, 1981

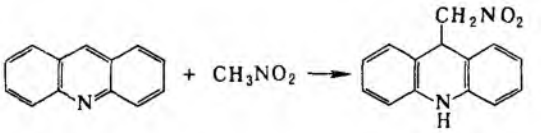
В С Багоцкий

АКОНИТИ́Н, см. *Дитерпеновые алкалоиды.*

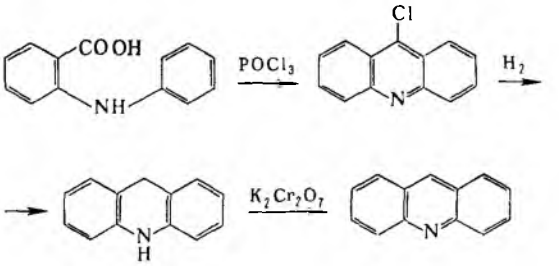
АКРИДИ́Н, мол. м. 179,22; бледно-желтые кристаллы со специфич. раздражающим запахом; т. пл. 111 °С, т. кип. 345–346 °С; μ $7{,}4 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (CCl_4), $6{,}5 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (бензол); $\Delta H^0_{\text{сгор}}$ паров – 6,68 кДж/моль. Хорошо раств. в большинстве орг. р-рителей, плохо – в воде (0,00018 моль/л при 20 °С). Р-ры флуоресцируют фиолетовым светом, разб. р-ры солей – зеленым. Легко возгоняется, мало летуч с водяным паром.



А. – слабое основание (pK_a 5,6 при 20 °С, в воде). Обладает ароматич. св-вами. Обратимо димеризуется на свету. Легко восстанавливается в акридан (9,10-дигидроакридин) амальгамой Na, Zn в HCl и на никеле Ренея. Под действием $KMnO_4$ в щелочной среде и при озонолизе в спирте окисляется в 2,3-хинолиндикарбоновую к-ту, надбензойной к-той – в N-оксид, способный, подобно N-оксиду пиридина, к р-циям замещения. При нагр. с S в запаянной трубке при 190 °С образуется 9-тиоакридон, при взаимод. с сильными минер. к-тами – хорошо кристаллизующиеся соли акридиния (аналогичные пиридиниевым и хинолиниевым), легко подвергающиеся нуклеоф. атаке в положение 9. В р-ции электроф. замещения А. вступает с трудом и неоднозначно, поэтому замещенные обычно получают из акридона. При нитровании А. образуется смесь изомерных нитроакридинов с преимущественным содержанием 2-нитроакридина. В р-ции с Br_2 в CCl_4 образуется N-бромакридинийбромид, в CH_3COOH – 2-бром- и 2,7-дибромакридин. Вступает в р-цию Чичибабина с $NaNH_2$, образуя 9-аминоакридин. Нек-рые реагенты (напр., KCN, фениллитий) А. присоединяет, подобно антрацену, в положения 9 и 10, но не вступает в диеновый синтез. При взаимод. с метилфенилсульфоном в гексаметаполе $[(CH_3)_2N]_3PO$ образует 9-метилакридин, с соед., содержащими реакционноспособную метиленовую группу, в присут. щелочных агентов – акридан с заместителем в положении 9, напр.:



А. содержится в небольшом кол-ве в кам.-уг. смоле. Его получают из 2-анилинобензойной к-ты: 1) взаимод. с H_2SO_4 с послед. восстановлением и окислением образовавшегося акридона; 2) по р-ции:

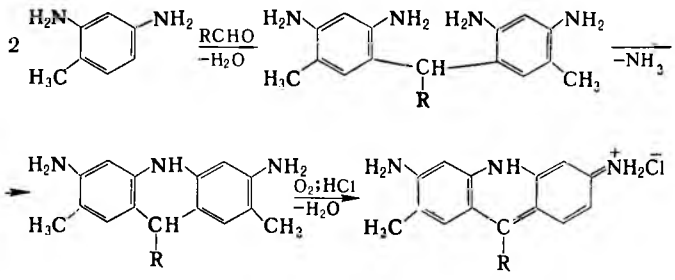


А. – реагент для гравиметрич. определения O_3. Его производные. красители (см. *Акридиновые красители*); лек. ср-ва, напр. акрихин, флуоресцентные индикаторы, напр. люцигенин.

Лит Гетероциклические соединения, пер с англ, т 4, М, 1955, с 373–429, Campbell N, в кн Rodd's chemistry of carbon compounds, ed by S Coffey, v 4, part G, N Y, 1978, p 1–36

В Р Скварченко

АКРИДИ́НОВЫЕ КРАСИ́ТЕЛИ, производные *акридина* и 9-фенилакридина Имеют желтый, оранжевый и коричневый цвета. Из-за низкой светостойкости для крашения шерсти, шелка, бумаги, дерева, кожи применяются ограниченно. Их получают по схеме:

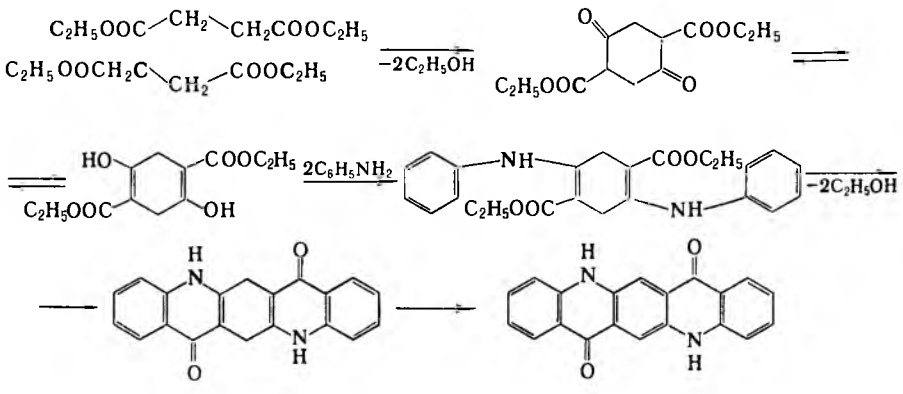


(R=H, CH_3, C_6H_5)

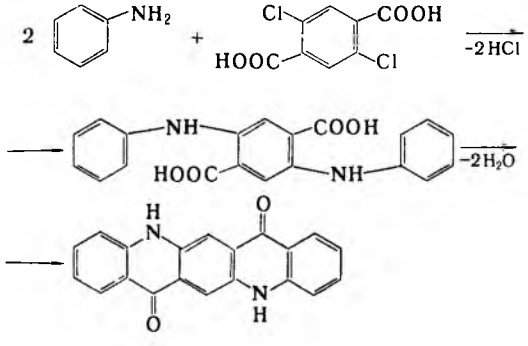
Практич. значение имеют гл. обр. основной желтый К (R = = H) и основной желтый О (R = CH_3).

К А.к. относятся также хинакридоновые пигменты – дикетопроизводные хинолинакридинов, или хинакридинов. Осн. из них – линейный *транс*-хинакридон (5,12-дигидрохинолино[2,3-b]акридин-7,12-дион) красного цвета. Важнейшие методы его получения:

1. Конденсация диэфира янтарной к-ты, взаимод продукта р-ции с анилином, циклизация образовавшегося диэфира 2,5-дианилино-3,6-дигидротерефталевой к-ты при 250 °С и окисление дигидрохинакридона:



2. Нагревание 2,5-дихлортерефталевой к-ты с избытком анилина с послед. циклизацией образовавшейся 2,5-дианилинотерефталевой к-ты при нагревании в присут. конденсирующих агентов, напр. расплавленной смеси $AlCl_3$ и NaCl или $AlCl_3$ в трихлорбензоле:



В обоих случаях образуется нестабильная кристаллич. модификация

Практич значение имеют пигменты фиолетовый хинакридоновый (β-модификация) и розовый хинакридоновый (γ-модификация), получаемые размолом α-модификации с NaCl и орг. р-рителями – соотв. с *о*-дихлорбензолом и ДМФА.

Большое число др. *транс*-хинакридонов содержат заместители (напр., CH_3, Cl, CF_3) в ароматич. ядрах. Они окрашены в цвета от оранжевого до пурпурного; высокоустойчивы к действию света, реагентов, нагреванию до 165 °С; не раств. в орг. р-рителях и не мигрируют в окрашенных материалах.

Хинакридоновые пигменты применяют для приготовления эмалей горячей сушки (окраска автомобилей), полиграфич. красок, для крашения поливинилхлорида и др. пластмасс, синтетич. волокон и печатания тканей.

Лит Вейкатараман К, Химия синтетических красителей, пер с англ, т 2, Л, 1957, с 864–70, т 5, Л, 1977, с 356–68, Степанов Б И, Введение в химию и технологию органических красителей, 2 изд, М, 1977, с 166–68

Е В Пешкова

АКРИЛАМИД (2-пропенамид) $CH_2{=}CHC(O)NH_2$, мол. м. 71,08; бесцв. кристаллы; т. пл. 84,5 °С, т. кип. 215 °С, 125 °С/25 мм рт. ст., 87 °С/2 мм рт. ст.; d_4^{30} 1,122; давление пара 0,93 Па (25 °С), 9,3 Па (50 °С). Р-римость (г на 100 г р-рителя): в воде – 211,5, метаноле – 155,0, этаноле – 86,2, ацетоне – 63,1, этилацетате – 12,6, хлороформе – 2,66, бензоле – 0,346, гептане – 0,0068.

Группа $CONH_2$ вступает в р-ции, характерные для алифатич. *амидов карбоновых кислот*. А. слабо амфотерен: с *трет*-бутилатом Na образует Na-соль, с H_2SO_4 – сульфат, количественно титруется в р-ре уксусного ангидрида 0,1 н. р-ром $HClO_4$ в ледяной уксусной к-те. При взаимод. с водным р-ром формальдегида в присут. осиований (pH 7–9) превращ. в неустойчивый N-метилолакриламид $CH_2{=}$ $=CHC(O)NHCH_2OH$, а в присут. кислотных катализаторов и в избытке А.– в N,N′-метилен-*бис*-акриламид $(CH_2{=}CHCONH)_2CH_2$. По двойной связи А. легко присоединяет первичные и вторичные алифатич. амины, NH_3, спирты, меркаптаны, H_2S, кетоны и др. С диеновыми углеводородами вступает в диеновый синтез. Электрохим. гидродимеризацией превращ. в адиподиамид. Полимеризуется с образованием полиакриламида и сополимеризуется с акриловыми мономерами, стиролом, винилиденхлоридом и др. В присут. сильных оснований в апротонных р-рителях образует поли-β-аланин $CH_2{=}$ $=CHCONH{-}[CH_2CH_2CONH]_n{-}CH_2CH_2CONH_2$.

В пром-сти А. получают:

1. Гидролизом акрилонитрила 84,5%-ной H_2SO_4 при 80–100 °С в присут. ингибиторов полимеризации (соли Cu или Fe, сера, фенотиазин и др.). Образовавшуюся сернокислую соль А. нейтрализуют стехиометрич. кол-вом NH_3 или известковым молоком.

2. Каталитич. гидролизом акрилоинитрила при 80–120 °С в присут. медных кат. (медь Ренея, Cu/Cr_2O_3, $Cu/Al_2O_3{\cdot}SiO_2$ или др.). Степень превращ. акрилонитрила 98,5%. Осн. примесь – β-гидроксипропионитрил (до 0,1%). Этот способ производства предпочтительнее, чем сернокислотный, в экономическом и экологическом отношении.

В лаб. практике А. можно получать из акрилоилхлорида или акрилового ангидрида и NH_3.

А определяют бромид-броматометрически, в водных р-рах – рефрактометрически, малые кол-ва – методами полярографии или ГЖХ. Примеси акриловой к-ты и ее солей обнаруживают алкалиметрически.

А – мономер в произ-ве полиакриламида и сополимеров с акриловой к-той, кислыми эфирами малеиновой к-ты и др, клеев N-Метилолакриламид, используемый в виде 60%-ного водного р-ра, – мономер для получения сополимеров с А, винилацетатом, акрилонитрилом и акриловой к-той. N,N′-Метилен-*бис*-акриламид – сшивающий агент и модификатор аминоальдегидных смол.

А. пожароопасен; токсичен. Поражает гл. обр. нервную систему, а также печень и почки; легко проникает через неповрежденную кожу; раздражает слизистые оболочки глаз; $ЛД_{50}$ 150–180 мг/кг (крысы, свинки, кролики; перорально); ПДК 0,3 мг/м³ (США).

Лит Савицкая М Н, Холодова Ю Д, Полиакриламид, К., 1969, Энциклопедия полимеров, т 1, М, 1972, с 29–32, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 1, N Y, 1978, p 298–311, Matsuda F, «Chem Technol.», 1977, v 7, № 5, p 306–08, Hayashi H [a o], «J Catalysis», 1981, v 69, № 1, p 44–50

М И Якушкин

АКРИЛА́ТНЫЕ КАУЧУ́КИ (акриловые каучуки), сополимеры эфиров акриловой к-ты (этил-, бутил-, алкоксиалкил-, алкокситиоалкилакрилатов) между собой или с виниловыми мономерами (акрилонитрилом, 2-хлорэтилвиниловым эфиром, винилхлорацетатом и др.). В состав макромолекул могут также входить звенья третьего сомономера с функц. группами, способными участвовать в вулканизации (напр., глицидиловые, карбоксильные). Содержание в макромолекуле акрилатных звеньев составляет обычно 90–95 мас. ч., звеньев функционального сомономера – 1–7 мас. ч. на 100 мас. ч. сополимера.

Среднечисленная мол. м. каучуков 500–800 тыс. (по данным осмометрии). Каучуки аморфны, т. стекл. от -30 до -53 °С. Сополимеры бутилакрилата с акрилонитрилом и этилакрилата с 2-хлорэтилвиниловым эфиром хорошо раств. в ацетоне, толуоле, хлороформе и др. орг. р-рителях; нек-рые А. к. содержат 70–90% нерастворимой части (гель-фракция).

А. к. характеризуются низкой газопроницаемостью; напр., для воздуха при 23 °С она составляет $1{,}58 \cdot 10^{-20}$ м²/(Па·с), для N_2 при 30 °С и давл. 0,8 МПа – 0,99 10^{-20} м²/(Па·с). Диэлектрич. св-ва каучуков сравнительно невысоки (ρ $10^5 - 10^6$ Ом·м). Благодаря отсутствию в макромолекулах ненасыщ. углерод-углеродных связей А. к. стабильны при хранении без противостарителя, тепло-, кислородо- и озоностойки, устойчивы к действию УФ-излучения. При нагр. во влажных средах гидролизуются.

СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ АКРИЛАТНЫХ КАУЧУКОВ

Показатель	Бутилакрилат + + акрилонитрил	Бутилакрилат + + акрилонитрил + реакционноспособный сомономер	Бутилакрилат + + алкоксиалкилакрилат + реакционноспособный сомономер	Этилакрилат + + алкоксиалкилакрилат + реакционноспособный сомономер
$\sigma_{раст}$, МПа	10	15	6–9	12
Относит удлинение, %	350	260	240	350
Сопротивление раздиру, кН/м	28	37	23	40
Твердость по ТМ-2	55	65	48	60
Эластичность по отскоку, %				
при 20 °С	6	6	13	7
при 100 °С	24	30	32	27
Остаточная деформация после сжатия (3 сут, 150 °С),%	90	70	50	50
Т-ра хрупкости, °С	−25	−29	−40	−20
Изменение массы после набухания в смеси бензина с бензолом (3 : 1) в течение 24 ч, %	60	60	75	30

А. к. синтезируют эмульсионной сополимеризацией мономеров при 5–90 °С в присут ПАВ, напр. алкилсульфонатов Na, мыл синтетич. жирных к-т. Инициатор полимеризации – персульфат щелочного металла или окислит.-восстановит. система, напр. содержащая гидропероксид изопропилбензола, Na-соль формальдегидсульфокислоты (ронгалит), комплекс Fe^{2+} и этилендиаминтетраацетата Na (трилона Б). Продолжительность процесса 2–3 ч, конверсия мономеров 95–98%. Каучук выделяют из латекса при помощи электролитов, напр. $Al_2(SO_4)_3$, NaCl, KCl. Товарная форма А. к. – крошка, лента, брикет или др.

А. к. пластицируются на холодных вальцах (к нагретым каучук прилипает), легко смешиваются с ингредиентами. Смеси на их основе перерабатывают обычными методами – калаидрованием, экструзией и др. Для получения на основе А. к. резин с достаточно высокими мех. св-вами (см. табл.) применяют активный техн. углерод (40–100 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука). Вулканизующие агенты – стеараты щелочных металлов, амины (напр., триэтилентетрамин) в сочетании с серой, а также бензоат аммония, оксиды и гидроксиды щелочных и щел.-зем. металлов. Смеси вулканизуют 10–120 мин при 150–160 °С, иногда дополнительно выдерживают в термостате 2–24 ч при 150–180 °С (термообработка необходима для получения вулканизатов с малой остаточной деформацией после сжатия при высоких т-рах). Важное достоинство резин на основе А. к. – устойчивость к действию масел для гипоидных передач. По теплостойкости они занимают промежуточное положение между резинами на основе бутадиен-нитрильных каучуков и фторкаучуков, но значительно дешевле последних.

А. к. применяют главным образом в производстве РТИ (маслостойких уплотнителей, ремней, конвейерных лент, шлангов), а также для гуммирования различных емкостей, герметизации строительных конструкций, приготовления лаков и др.

Пром. произ-во А. к. впервые организовано в США в 50-х гг. 20 в.; объем мирового произ-ва в 80-е гг. ~20 тыс. т/год.

Лит Береснев В Н, Хрусталева Т Д, Фомичева М М, в кн Синтетический каучук, под ред И В Гармонова, Л, 1976, с 387–96, Суворова Э А [и др], «Каучук и резина», 1981, № 9, с 10–12, их же, там же, 1982, № 7, с 4–6, De Marco R D, «Rubber Chem and technol», 1979, v 52, № 1, p 173–86, Hofmann W, «Kautsch u Gummi, Kunststoffe», 1982, Bd 35, № 5, S 378–87

М П Гринблат Э А Суворова

АКРИЛА́ТЫ, соли и эфиры акриловой к-ты. Наиб. важны эфиры; см., напр., *Бутилакрилаты, Метилакрилат, Этилакрилат.*

АКРИ́ЛОВАЯ КИСЛОТА́ (пропеновая к-та, этиленкарбоновая к-та) $CH_2{=}CHCOOH$, мол. м. 72,06; бесцв. жидкость с резким запахом; т. пл. 12–13,5 °С, т. кип. 140,9–141,6 °С, 65 °С/30 мм рт. ст; d_4^{20} 1,0511, n_D^{20} 1,4224; C_p 2,76 кДж/(кг·К) при 25 °С, давление пара 4,13 гПа при 20 °С; $\Delta H^0_{обр}$ $-384{,}6$ кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ – 1,370 МДж/моль, теплота парообразования 45,6 кДж/моль, K $5{,}6 \cdot 10^{-5}$ (25 °С). Раств. в воде, спирте, $CHCl_3$, бензоле. При хранении полимеризуется, ингибитор – гидрохинон. Соли и эфиры А. к. наз. акрилатами.

А. к. обладает хим. св-вами, присущими *карбоновым кислотам*: образует соли, хлорангидриды, ангидриды, сложные эфиры, амиды и пр. Она также вступает в р-ции присоединения, характерные для этиленовых углеводородов. При действии амальгамы Na в водном р-ре и гидрировании в жидкой фазе в присут Ni, Pt, Pd А. к. превращ. в пропионовую к-ту, в среде ДМСО гидродимеризуется. Присоединение протонных к-т, воды и NH_3 происходит против правила Марковникова с образованием β-замещенных производных. Как диенофил А к. участвует в диеновом синтезе Конденсируется с хлористыми и бромистыми солями арилдиазония (р-ция Меервейна): *n*-$ClC_6H_4N_2Cl$ + + $CH_2{=}CHCOOH \xrightarrow{Cu^{2+}}$ *n*-$ClC_6H_4CH{=}CHCOOH$ + + HCl + N_2. При УФ-облучении или в кислых водных р-рах (pH ≈ 1) образует полиакриловую к-ту $[-CH_2-CH(COOH)-]_n$. Сплавление с KOH приводит к уксусной и муравьиной к-там.

Методы получения А. к.: парофазное окисление пропилена кислородом воздуха на висмутовых, кобальтовых или молибденовых кат. через стадию образования акролеина; гидрокарбоксилирование ацетилена

$$CH{\equiv}CH + CO + H_2O \xrightarrow{Ni(CO)_4} А.к.$$

взаимод. этиленхлоргидрина с KCN (HCN) с послед. гидролизом образовавшегося этиленциангидрина при 160 °С в присут. водного р-ра H_2SO_4; окисление акролеина кислородом воздуха в присут. ванадиевых к-т (HVO_3, $H_4V_2O_7$) при 20–34 °С; взаимод. по р-ции:

$$CH_2{=}CH_2 + COCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} \rightarrow ClCH_2CH_2C(O)Cl \xrightarrow[-HCl]{H_2O} \text{А. к.}$$

и др.

А. к. применяется в произ-ве полиакриловой к-ты, ионообменных смол, каучуков, эфиров, бутил-, *трет*-бутил-, изобутил-, метил- и этилакрилатов, этиленгликольмоноакрилатов.

А. к. раздражает слизистую оболочку глаз (порог раздражающего действия 0,04 мг/л); ПДК 5 мг/м³. Корродирует металлы. Т. всп. 54,4 °С, т. воспл. 155,3 °С.

Лит Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 1, N Y–[a o], 1978, p 330–54

А В Девекки

АКРИ́ЛОВЫЕ КЛЕИ́, см. *Клеи синтетические.*

АКРИ́ЛОВЫЕ ЛА́КИ, см. *Полиакриловые лаки.*

АКРИЛОНИТРИ́Л (нитрил акриловой к-ты, 2-пропеннитрил, винилцианид) $CH_2{=}CHCN$, мол. м. 53,06; бесцв. жидкость с резким запахом; т. затв. −83,55 °С, т. кип. 77,3 °С; d_4^{20} 0,8064, n_D^{20} 1,3914; η 0,40 мПа·с (20 °С), 0,25 мПа·с (60 °С); давление пара (кПа): 11,3 (20 °С), 26,67 (40 °С), 108,7 (80 °С); μ (пар) $1{,}29\cdot10^{-29}$ Кл·м; потенциал ионизации 10,75 эВ; $p_{крит}$ 3,54 МПа, $t_{крит}$ 246 °С; C_p^0 2,09 ± ± 0,12 кДж/(кг·К); $\Delta H^0_{обр}$ −190 кДж/моль (газ), −152 кДж/моль (жидкость), $\Delta H^0_{исп}$ 32,6 кДж/моль (0–80 °С); $\Delta H^0_{сгор}$ 1,76 МДж/моль, ΔS^0 (пар) 274,1 Дж/(моль·К).

А. смешивается со многими орг. р-рителями; р-римость в воде 7,3% (20 °С). Образует азеотропные смеси с водой (87,5% А.; т. кип. 70,5 °С), бензолом (47% А.; 73,3 °С), метанолом (38,7% А.; 61,4 °С), CCl_4 (21% А.; 66,2 °С) и др.

Для А. наиб. характерны р-ции по связи C=C, в т. ч. полимеризация с образованием полиакрилонитрила и сополимеризация с бутадиеном, стиролом, винилхлоридом и др. Для предотвращения самопроизвольной полимеризации А. при хранении ингибируют NH_3, гидрохиноном или др. В присут. оснований А. легко присоединяет по связи C=C в-ва, имеющие подвижный атом Н (цианэтилирование). Восстанавливается H_2 над никелем Ренея до пропионитрила, в избытке H_2 – до пропиламина, при электрохим. гидродимеризации превращ. в адиподинитрил. Хлорируется до 1,2-дихлор- и 1,1,2-трихлорпропионитрила. Вступает в диеновый синтез, образуя ненасыщ. циклич. нитрилы. Под действием конц. H_2SO_4 превращ. в акриламид и акриловую к-ту.

Осн. пром. метод получения А.– окислит. аммонолиз пропилена (кат.– молибдаты или фосформолибдаты Bi, молибдаты или вольфраматы Te и Ce, оксиды Sb, U, Sn и Fe):

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + NH_3 + 1{,}5O_2 \rightarrow \rightarrow CH_2{=}CHCN + 3H_2O$$

Процесс проводят при 400–485 °С и длительности контакта 2–4 с (стационарный кат.) и 10–20 с (псевдоожиженный кат.). Исходная смесь содержит 5–8% C_3H_6, 5–9% NH_3, 0–30% водяного пара (остальное – воздух). Наряду с основной, сильно экзотермичной р-цией ($\Delta H = -515$ кДж/моль), происходит образование HCN, ацетонитрила, CO и CO_2. Реакц. газы промывают горячим р-ром $(NH_4)_2SO_4$ в H_2SO_4 для связывания NH_3, а затем – водой. Из водного р-ра ректификацией выделяют А. и побочные товарные продукты – HCN и CH_3CN. Выход А. 75–80% по пропилену.

А. получают также прямым присоединением HCN к ацетилену. Смесь C_2H_2 и HCN [мольное соотношение (5–10):1] барботируют через водный р-р, содержащий CuCl, HCl, KCl и NaCl, при pH 1–3, 70–90 °С и давлении, близком к атмосферному. А. очищают ректификацией; выход 80–90% по HCN.

А. используют в произ-ве полиакрилонитрильных волокон, АБС-пластиков, бутадиен-нитрильного каучука, сополимеров с винилхлоридом, стиролом (пластик САН) и др., цианэтилцеллюлозы, акриламида, метилакрилата, глутаминовой к-ты и адиподинитрила. Мировое произ-во А. более 2,5 млн. т/год (1980). А. обладает раздражающим действием, легко всасывается через неповрежденную кожу; токсич. действие подобно цианидам; ПДК 0,5 мг/м³, в воде водоемов – 2 мг/л. Т. всп. 0 °С, т. воспл. 2 °С, т. самовоспл. 370 °С, КПВ 3–17%, температурные пределы воспламенения от −5 до 25 °С.

Произ-во в СССР 209 тыс. т (1985).

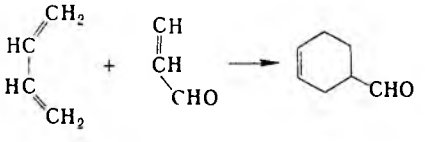
Лит Далин М А, Колчин И К, Серебряков Б Р, Нитрил акриловой кислоты, Баку, 1968, Бобков С С, Смирнов С К, Синильная кислота, М, 1970, Теддер Дж, Нехватал А, Джубб А, Промышленная органическая химия, пер с англ, М, 1977, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 1, N Y–[a o], 1978, p 414–26

С К Смирнов

АКРИХИН, см. *Противопротозойные средства.*

АКРОЛЕ́ИН (пропеналь, акриловый альдегид) $CH_2{=}CHCHO$, бесцв. жидкость с удушливым запахом; т. пл. от −86,5 до −88 °С, т. кип. 52,7 °С; d_4^{20} 0,838, n_D^{20} 1,4013; η 0,329 мПа (20 °С); σ 27,6 мН/м (20 °С); C_p^0 2,14 кДж/моль; $\Delta H^0_{обр}$ −107 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ −1630 кДж/моль; давление пара (МПа): 0,145 (5 °С), 0,905 (50 °С); μ $9{,}99\cdot10^{-30}$ Кл·м. Раств. во многих орг. р-рителях, воде (21,4% по массе). Образует азеотроп с водой и метанолом с т. кип. соотв. 52,36 °С (97,4% А.) и 51,5 °С (84,5% А.), а также тройной азеотроп с т. кип. 51,2 °С (85,7% А., 13,4% CH_3OH).

А. вступает во все р-ции, характерные для альдегидов и непредельных соединений. Проявляет св-ва диенофила в диеновом синтезе:



С алкил- и арилвиниловыми эфирами реагирует как диен:

А. легко взаимод. с водой, спиртами и орг. к-тами: $CH_2{=}CHCHO + ROH \rightarrow ROCH_2CH_2CHO$. Нуклеоф. присоединение протекает по β-углеродному атому, напр.:

$$CH_2{=}CHCHO \xrightarrow{CH_3S^-} CH_3SCH_2CH{=}C\langle{}^{O^-}_{H^+} \xrightarrow{H^+}$$

$$\rightarrow CH_3SCH_2CH{=}C\langle{}^{OH}_{H} \rightleftarrows CH_3SCH_2CH_2CHO$$

Взаимод. А. с галогеноводородами приводит к β-галогенпропионовому альдегиду, с галогенами – к α-галогенакролеину.

В отсутствие ингибиторов А. способен при комнатной т-ре к взрывной полимеризации с образованием неплавкого и нерастворимого диакрила. Ингибиторы полимеризации – полифенолы. При нагр. до 150 °С А. димеризуется с образованием 2-формил-2,3-дигидропирана. А. сополимеризуется с разл мономерами, напр. с акриламидом, акрилонитрилом, винилацетатом, 2-винилпиридином, винилбутиловым эфиром. Полимеризуется в присут. как радикальных, так

и ионных катализаторов с образованием полимеров разл структуры

Синтезируют А дегидратацией глицерина или окислением аллилового спирта

$$HOCH_2CH(OH)CH_2OH \xrightarrow{KHSO_4} CH_2{=}CHCHO$$

$$CH_2{=}CHCH_2OH \xrightarrow{MnO_2} CH_2{=}CHCHO$$

В пром-сти А получают конденсацией формальдегида с ацетальдегидом при 300–320 °С в газовой фазе в присут SiO_2, пропитанного р-ром Na_2SiO_3, окислением пропилена кислородом воздуха в присут водяного пара на висмут-молибденовых кат (соотношение пропилен воздух водяной пар составляет 1 10 2, конверсия пропилена – 96%, побочные продукты – акриловая к-та и ацетальдегид)

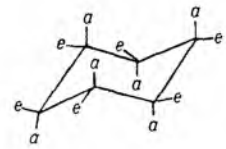
А применяют для синтеза акрилонитрила, глицерина, пиридина, β-пиколина, аминокислот (метионина, протеина), этилвиниловых эфиров, глутарового альдегида, полиакролеина. Полиакролеин и его Na-соли – эмульгаторы, структурирующие агенты почв, лактонные производные полиакролеина улучшают св-ва бумаги и текстильных изделий

Сильно раздражает слизистые оболочки глаз и дыхат путей, обладает токсич действием, ПДК в воздухе 0,7 мг/м^3. Т всп А 29 °С, КПВ 2,8–31% по объему

Лит Энциклопедия полимеров т 1 М 1972 с 50 54 Паушкин Я М Технология нефтехимического синтеза, ч. 1, М 1973 Ullmanns Enzyclopadie 4 Aufl Bd 3 Munch – B 1974 S 72

В М Гаврилова

АКСИАЛЬНОЕ И ЭКВАТОРИАЛЬНОЕ ПОЛОЖЕНИЯ (*от лат axis* – ось и *от позднелат aequator*, букв – уравнитель), пространств расположения заместителей в молекулах алициклич и неароматич гетероциклич соединений — соотв перпендикулярно к плоскости цикла или в той же



плоскости Аксиальные заместители обозначаются буквой *a*, экваториальные – *e* (см, напр, ф-лу циклогексана) Для большинства заместителей экваториальное положение энергетически более выгодно, чем аксиальное (см *Конформационный анализ*) Термин «экваториальное положение» применяют и в др смысле (см *Апикальное положение*)

АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ (радиоактивационный анализ), метод качественного и количественного элементного анализа в-ва, основанный на активации ядер атомов и исследовании образовавшихся радиоактивных изотопов (радионуклидов) В-во облучают ядерными частицами (тепловыми или быстрыми нейтронами, протонами, дейтронами, α-частицами и т д) или γ-квантами Затем определяют вид, т е порядковый номер и массовое число, образовавшихся радионуклидов по их периодам полураспада $T_{1/2}$ и энергиям излучения E, к-рые табулированы Поскольку ядерные р-ции, приводящие к образованию тех или иных радионуклидов, обычно известны, можно установить, какие атомы были исходными

Количеств А а основан на том, что активность образовавшегося радионуклида пропорциональна числу ядер исходного изотопа, участвовавшего в ядерной р-ции При т наз абсолютном анализе измеряют активность радионуклида и рассчитывают исходное содержание определяемого элемента по ф-ле

$$m = N\,M/6{,}02\ 10^{23}\,E\Phi\sigma\theta e^{-\lambda t_2}(1 - e^{-\lambda t_1}),$$

где m – масса определяемого элемента, г, N – измеренная скорость счета, имп/с, M – атомная масса определяемого элемента, E – полная эффективность регистрации измерит аппаратуры (отношение числа регистрируемых импульсов к числу актов радиоактивного распада), Ф – поток частиц или γ-квантов, облучающих образец, число частиц/см^2 с, σ – сечение (вероятность) ядерной р-ции, барны (10^{-24} см^2), θ – доля исследуемого нуклида в прир смеси, λ – постоянная распада (т е $1/T_{1/2}$ образующегося радионуклида, с$^{-1}$), t_1 – время облучения образца, с, t_2 – время выдержки (время, прошедшее с момента окончания облучения до начала измерения активности образца), с

Абс метод характеризуется высокой погрешностью (относит стандартное отклонение 0,4–0,6), что связано с неконтролируемыми колебаниями величины Ф, сложностью определения E, погрешностями табличных значений σ и т д Поэтому обычно анализ выполняют относит методом, основанным на сравнении активностей анализируемого образца и образцов сравнения с точно известным содержанием определяемых элементов Облучение и измерение активности образцов проводят в одинаковых условиях

Существуют два осн варианта А а – инструментальный и радиохимический Первый применяют при анализе в-в, к-рые либо слабо активируются, либо образуют короткоживущие радионуклиды Анализируемый образец и образцы сравнения одновременно получают и затем обычно неск раз измеряют (с помощью полупроводникового спектрометра высокого разрешения) и сопоставляют их γ-спектры При первом измерении идентифицируют и определяют содержание элементов, образующих короткоживущие радионуклиды, при втором – элементы, образующие радионуклиды с большим $T_{1/2}$, и т д Кроме того, последоват измерение γ-спектров позволяет идентифицировать радионуклиды не только по энергиям испускаемых γ-квантов, но и по $T_{1/2}$ Пример инструментального А а – нейтронно-активационное определение примесей в Nb Невысокий уровень активиости радионуклидов, образующихся при облучении нейтронами, позволяет измерять γ-спектры уже через 5–7 ч после облучения При первом измерении определяли радионуклиды с $T_{1/2}$ = 2–30 ч, напр ^{56}Mn, ^{65}Ni, ^{24}Na, ^{64}Cu, ^{187}W, при втором (через 3–4 сут после первого) – радионуклиды с $T_{1/2}$ от 25 сут до 5 лет, напр ^{51}Cr, ^{60}Co, ^{59}Fe Если в Nb содержание примесей легкоактивирующихся элементов (Cu, Na, Ta, W) не превышает 10^{-5}%, удается определить 30–35 элементов с пределами обнаружения 10^{-5}–10^{-9}%

Осн достоинства инструментального варианта быстрота проведения, сравнительно небольшая трудоемкость, высокая информативность, возможность проводить анализ без разрушения образца и использовать радионуклиды с небольшими $T_{1/2}$ (от неск минут до неск секунд) Широкое использование электронно-вычислит техники для оптимизации условий анализа и обработки спектрометрич информации повысило точность и надежность метода и позволило создать полностью автоматизир системы А а Осн недостаток инструментального варианта невозможность анализировать сильно активируемые в-ва, образующие долгоживущие радионуклиды

В радиохим варианте облученный образец растворяют, а затем отделяют от основы образовавшиеся радионуклиды определяемых элементов, обычно вместе с их изотопными носителями (неактивными изотопами), к-рые специально добавляют в р-р Методы разделения – экстракция, хроматография, дистилляционные методы и др , они позволяют получать препараты определяемых элементов радиохим степени чистоты, активность к-рых можно измерять на полупроводниковом спектрометре При доминирующем содержании одного или неск элементов прямой гамма-спектральный анализ затруднен и необходимо эти радионуклиды разделять на группы, удобные для измерения γ-спектров Для достижения особенно низких пределов обнаружения выделяют индивидуальные элементы

Наиб распространен нейтронно-активационный анализ, в к-ром исследуемое в-во облучают потоком тепловых нейтронов с энергией 0,025 эВ, т к сечения ядерных р ций (n, γ) в этом случае для большинства элементов на неск порядков выше сечений др ядерных р-ций Поток нейтронов из ядерных реакторов достигает 10^{13}–10^{15} частиц/см^2 с Метод позволяет определять большинство элементов периодич системы начиная с Na с пределами

обнаружения 10^{-4}–10^{-12}%, в т. ч. 53 элемента – с пределами обнаружения менее 10^{-6}% Однако определение с помощью активации тепловыми нейтронами легких элементов от H до Ne, а также Mg, Al, Si, P и нек-рых др. связано со значит. трудностями из-за небольших сечений ядерных р-ций, слишком малых или слишком больших $T_{1/2}$ образующихся радионуклидов, низких энергий испускаемого γ-, β-излучения или рентгеновского излучения. В этом случае используют нейтронно-активационный анализ на быстрых нейтронах (с энергией ~ 14 МэВ). Источник последних – нейтронный генератор. Сечение ядерных р-ций на 3–4 порядка меньше, чем при активации тепловыми нейтронами. Однако быстрые нейтроны активируют легкие элементы – O, N, Si, F, Al, Mg и нек-рые др., пределы обнаружения к-рых составляют 10^{-3}–10^{-5}%.

Предельно низкие концентрации (10^{-7}–10^{-8}%) O, C, N и B определяют путем активации образца ускоренными протонами или α-частицами. Источник излучения в этом случае – циклотрон. При использовании для активации заряженных частиц можно определять в чистых в-вах Ca, Ti, V, Nb, Y с пределами обнаружения 10^{-5}–10^{-7}%

Для определения газообразующих примесей (O, N, C) используют также активацию γ-квантами (т. наз. фотонейтронный анализ). Источник последних – линейные ускорители, микротроны и бетатроны. В этом случае предел обнаружения составляет 10^{-5}–10^{-6}%.

Достоинства А. а.: высокая чувствительность, возможность в ряде случаев проводить определение без разрушения образца, высокая избирательность, возможность одновременного определения ряда примесей в одной навеске образца, отсутствие поправки контрольного опыта (т. к. все хим. операции, в т. ч. травление образцов для удаления поверхностных загрязнений, проводят после облучения). Кроме того, при работе с короткоживущими радионуклидами анализ м. б. выполнен быстро – в течение неск. минут. Недостатки метода: относительно малая доступность источников ядерных частиц или γ-квантов, возможность деструкции и даже разрушения образцов при облучении мощными потоками излучений, относит. сложность выполнения анализа, радиац. опасность.

Осн. области применения А. а.: анализ особо чистых в-в, геол. объектов и объектов окружающей среды; экспрессный анализ металлов и сплавов в пром-сти; определение содержания микроэлементов в крови, плазме, тканях животных и растений; судебно-мед. экспертиза.

А. а. впервые был проведен Д. Хевеши и Г. Леви в 1936 и А. А. Гринбергом (1940).

Лит. Кузнецов Р. А., Активационный анализ, 2 изд., М., 1974, Зайцев Е. И., Сотсков Ю. П., Резников Р. С., Нейтронно-активационный анализ горных пород на редкие элементы, М., 1978, Муминов В. А., Мухаммедов С., Ядернофизические методы анализа газов в конденсированных средах, Ташк., 1977, De Soete D., Gijbels R., Hoste J., Neutron activation analysis, L., 1972, Nondestructive activation analysis, ed. by S. Amiel, Amst.–[a. o.], 1981

М. Н. Щулепников

АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА ТЕОРИЯ (теория переходного состояния, теория абс. скоростей р-ций), простейший и исторически первый вариант статистич. теории хим. р-ций. Разработана Э. Вигнером, М. Поляни, Г. Эйрингом, М. Эвансом в 30-х гг. 20 в. Позволяет приближенно рассчитывать скорость элементарных термич. хим. р-ций, исходя из электронного строения и св-в молекул реагентов. В основе теории лежит фундаментальное для химии понятие многомерной *поверхности потенциальной энергии* (ППЭ) р-ции. Для микроскопич. системы частиц (атомов, молекул), между к-рыми может происходить р-ция (в дальнейшем такую систему будем называть химической), ППЭ – ф-ция потенциальной энергии атомных ядер U от их внутр. координат, или степеней свободы. В системе из n ядер число внутр. степеней свободы $N = 3n - 6$ (или $3n - 5$, если все ядра расположены на одной прямой линии). Простейшая двухмерная ($N = 2$) ППЭ показана на рис. 1. Реагентам и продуктам р-ции на ней соответствуют области относительно небольшой потенциальной энергии (долины), разделенные областью повыш. энергии – потенциальным барьером. Кривая линия, проходящая по дну долин через барьер, – *координата реакции*. Часто используют одномерные схемы, изображающие сечение ППЭ, развернутое вдоль координаты р-ции (см. рис. 2). На этих схемах вершине потенциального барьера соответствует седловая точка, или точка перевала. Эти же понятия переносят на многомерные ППЭ с $N > 2$. Состояния реагентов и продуктов устойчивы, им соответствуют конфигурации (т. е. фиксированные значения координат q_i), к-рые являются минимумами (или долинами) на многомерной ППЭ. Хим. р-ция рассматривается как переход из конфигурации реагентов в конфигурацию продуктов через конфигурацию седловой точки вдоль координаты р-ции. Конфигурации как минимумов, так и седловых точек – стационарные точки ППЭ, т. е. в них $\partial U/\partial q_i = 0$.

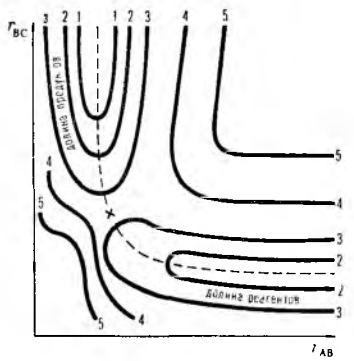


Рис. 1. Простейшая ППЭ для р-ции $A + BC \rightarrow AB + C$ при расположении всех трех атомов A, B и C на одной прямой (угловые движения игнорируются). По координатным осям отложены межатомные расстояния r_{BC} и r_{AB}. Кривые 1–5 – уровни постоянной энергии (в условных единицах). Пунктиром обозначена координата р-ции, крестом – седловая точка.

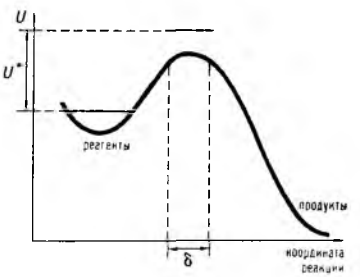


Рис. 2. Профиль ППЭ вдоль координаты р-ции. Вертикальные пунктирные линии ограничивают область, соответствующую активированному комплексу на координате р-ции (ее размер δ). Горизонтальные сплошные линии – нулевые колебат. уровни энергии для реагентов и комплекса.

А. к. т. исходит из предположения о том, что скорость р-ции определяется св-вами нек-рой выделенной геом. конфигурации хим. системы. Обычно принимают, что эта конфигурация соответствует седловой точке на ППЭ; ее наз. активированным комплексом (АК), или переходным состоянием. На одномерной схеме (см. рис. 2) границы конфигурации АК определяются произвольно малой длиной δ вблизи вершины барьера.

Уравнение для скорости реакции. В седловой точке ППЭ с координатами $q_i^{\neq}$ ($i = 1, 2, \ldots, N$) все первые производные ф-ции $U(q_i)$ равны нулю, так что разложение ф-ции по отклонениям $(q_i - q_i^{\neq})$ начинается с квадратичных членов. Это означает, что для АК можно определить N нормальных колебаний (мод), как и для обычных устойчивых молекул, а также ввести вращат. и поступат. степени свободы, характеризующие движение АК как целого. Однако в отличие от устойчивой молекулы, к-рой соответствует на ППЭ не седловая точка, а минимум, для АК одна из нормальных мод, а именно движение вдоль координаты р-ции, приводит к его распаду; частота этой моды – чисто мнимая величина. Неустойчивая конфигурация АК характеризуется временем жизни:

$$\tau^{\neq} = \frac{2\pi\hbar}{kT}, \qquad (1)$$

где k и $\hbar$ – постоянные Больцмана и Планка соотв., T – абс. т-ра. При обычных для хим. р-ций т-рах $\tau^{\neq} \sim 10^{-13}$ с.

А. к. т. постулирует термодинамич. равновесие между реагентами и АК, характеризуемое константой $K^{\neq}$. На этом основании константа скорости хим. р-ции k выражается ур-ниями:

$$k = \frac{kT}{2\pi\hbar} K^{\neq}, \qquad (2)$$

$$K^{\neq} = (F^{\neq}/F)\exp(-U^{\neq}/kT), \qquad (3)$$

где $F^{\neq}$ и F – отнесенные к единице объема статистич. суммы АК и реагентов соотв., $U^{\neq}$ – изменение потенциальной энергии системы при переходе от реагентов к АК. Величина $U^{\neq}$ складывается из высоты потенциального барьера и разности нулевых колебат. энергий АК и реагентов (см. рис. 2). В ф-ле (3) она приведена в расчете на 1 АК; обычно же ее относят к $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ АК; тогда в показателе экспоненты k заменяют газовой постоянной R. При вычислении статистич. суммы $F^{\neq}$ учитывают все степени свободы АК, кроме движения по координате р-ции, а именно поступат. и вращат. движения АК как целого и $(N-1)$ остальных колебаний, наз. поперечными.

В ранних формулировках А. к. т. гипотеза о равновесии между реагентами и АК трактовалась буквально и k приравнивалась произведению частоты распада АК $1/\tau^{AK}$ на константу равновесия K^{AK}:

$$k = (1/\tau^{AK})\,K^{AK}. \qquad (4)$$

Величины τ^{AK} и K^{AK} вычисляются обычными методами статистич. механики; обе они пропорциональны длине δ, определяющей границы конфигурации АК на координате р-ции. Поскольку их отношение (4) не зависит от δ, эти границы условны, ур-ния (2) и (3) получаются из (4) при произвольном выборе значения δ. Выражение K^{AK} через статистич. суммы аналогично ф-ле (3), но вместо $F^{\neq}$ используют полную статистич. сумму АК $F^{AK} = fF^{\neq}$, где f – элементарная статистич. сумма для движения системы вдоль координаты р-ции; именно она пропорциональна δ. Можно ввести спец. определение АК, выбрав δ т. обр., чтобы для τ^{AK} и K^{AK} получились в точности выражения (1) и (3), т. е. положив $\tau^{AK} = \tau^{\neq}$ и $K^{AK} = K^{\neq}$. При этом $f = 1$ и $F^{AK} = F^{\neq}$. Тогда термодинамич. интерпретация ур-ния (2) становится особенно наглядной; соответствующее значение δ составляет ок. 1 нм.

Рассматривая в (3) $K^{\neq}$ как константу равновесия, можно представить (2) в термодинамич. форме:

$$k = \frac{kT}{2\pi\hbar}\exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{k}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H^{\neq}}{kT}\right). \qquad (5)$$

Величины $\Delta S^{\neq}$ и $\Delta H^{\neq}$, наз. соотв. энтропией и энтальпией активации, представляют собой изменения энтропии и энтальпии системы при переходе от реагентов к АК. Как правило, осн. вклад в $\Delta H^{\neq}$ дает $U^{\neq}$, а $\Delta S^{\neq}$ определяется в осн. статистич. суммами: $\Delta S^{\neq}/k \approx \ln(F^{\neq}/F)$; исключением м. б. р-ции в полярных р-рителях. Ур-ния (2) и (3) применяют к газофазным р-циям, а (5) – для расчета скоростей р-ций в р-рах, когда вычисления статистич. сумм затруднительны. Соотв. предполагается, что в первом случае р-ция протекает при постоянном объеме, во втором – при постоянном давлении.

Совр. вывод ур-ния (2), химически менее наглядный, основан на *столкновений теории*. Скорость р-ции отождествляется со скоростью перехода реагирующих хим. систем через $(N-1)$-мерную пов-сть в пространстве конфигураций, разделяющую области реагентов и продуктов. В теории столкновений эта скорость наз. потоком через критич. пов-сть. Ур-ние в форме (2) получается, если провести критич. пов-сть через седловую точку ортогонально координате р-ции и принять, что на критич. пов-сти энергетич. распределение реагентов равновесно. Соответствующая область пространства координат и импульсов (фазового пространства) характеризуется той же статистич. суммой $F^{\neq}$. Это позволяет рассматривать критич. пов-сть как множество конфигураций АК. Т. обр., АК сразу определяется как объект с $(N-1)$ внутр. степенями свободы и не нужно вводить его протяженность δ вдоль координаты р-ции.

Применение теории. Согласно *теории*, механизм р-ции вполне определен конфигурациями реагентов и продуктов (минимумы, или долины, на ППЭ) и соответствующих АК (седловые точки). Теоретич. расчет этих конфигураций методами квантовой химии дал бы исчерпывающую информацию о направлениях и скоростях хим. р-ций. Такие расчеты интенсивно развиваются; для простых хим. систем, содержащих 10–15 атомов, к-рые принадлежат к элементам первых двух периодов таблицы Менделеева, они практически реализуемы и достаточно надежны. Последоват. расчет абс. скорости р-ции по ур-нию (2) заключается в определении геом. конфигураций реагентов и АК (на этом этапе также определяется высота потенциального барьера) и вычислении для этих конфигураций моментов инерции и колебат. частот, к-рые необходимы для расчета статистич. сумм и окончат. определения $U^{\neq}$. В применении к сложным р-циям, представляющим практич. интерес, полная и надежная реализация такой программы трудоемка и зачастую неосуществима. Поэтому молекулярные постоянные, необходимые для вычислений по ур-ниям (2) и (3), часто находят эмпирич. методами. Для устойчивых конфигураций реагентов моменты инерции и колебат. частоты обычно известны из спектроскопич. данных, однако для АК эксперим. определение их невозможно ввиду малого времени его жизни. Если последоват. квантовохим. расчет $U^{\neq}$ и $F^{\neq}$ недоступен, для оценки этих величин применяют интерполяционные расчетные схемы.

А. к. т. – основа качеств. представлений о реакц. способности в-в. Ур-ния (2), (3) и (5) имеют ту же форму, что и ур-ние Аррениуса, к-рое эмпирически описывает температурную зависимость кинетич. констант разл. хим. процессов. Величину $U^{\neq}$ во мн. случаях достаточно отождествить с наблюдаемой энергией активации, пренебрегая слабой (по сравнению с экспоненциальной) температурной зависимостью статистич. сумм и множителя $kT/2\pi\hbar$. Тогда предэкспоненциальный множитель в ур-ниях (2) и (3) можно отождествить с аррениусовским. Его значение слабо зависит от деталей строения АК и оценка по порядку величины не составляет труда. Оказывается, что в реакц. сериях с одинаковым реакц. центром предэкспоненциальный множитель примерно постоянен, т. е. ряды активности определяются значениями энергии активации. Наконец, если пренебречь вкладом нулевых колебат. энергий в $U^{\neq}$, высота потенциального барьера р-ции становится единственной фундам. характеристикой ее скорости. Для теоретич. оценки относит. изменений высоты потенциального барьера в реакц. сериях разработаны простые методы (см. *Реакционная способность*). Такой подход к оценке относит. скоростей применяют для любого физ.-хим. процесса, если высота потенциального барьера, разделяющего исходное и конечное состояния, достаточно высока по сравнению с kT; он не требует громоздких вычислений и широко распространен. Именно этим определяется плодотворность и универсальность концепции АК в теоретич. химии.

Ограниченность теории и попытки ее совершенствования. А. к. т. основана на двух предположениях. Первое – гипотеза о термодинамич. равновесии между реагентами и АК. Согласно второму, скорость р-ции отождествляется со скоростью распада АК. Оба предположения нельзя строго обосновать. Это обнаруживается, если рассматривать движение хим. системы вдоль координаты р-ции на всем пути от реагентов к продуктам, а не только вблизи вершины потенциального барьера. Координату р-ции лишь в редких случаях правильно считать прямой линией, как на рис. 2. Обычно же она – кривая в многомерном пространстве внутр. переменных и является сложной комбинацией элементарных движений, к-рая неодинакова на разл. своих участках. Напр., на рис. 1 координата р-ции – это непрерывно изменяющаяся комбинация двух валентных колебаний.

Равновесное распределение энергии в реагентах для термич. р-ций обеспечено практически всегда; оно нарушается только в чрезвычайно быстрых процессах. Проблема в том, сохранится ли оно в АК. Из-за криволинейности координату р-ции нельзя считать независимой степенью свободы. Ее взаимод. с другими, поперечными движениями приводит к обмену энергией между ними. В результате, во-первых, может нарушиться первоначально равновесное распределение энергии по поперечным степеням свободы и, во-вторых, система может вернуться в область реагентов даже после того, как она уже прошла через конфигурацию АК в направлении продуктов. Наконец, необходимо иметь в виду, что, согласно ур-ниям (2), (3) и (5), хим. р-ция рассматривается как классич. переход; игнорируются квантовые особенности, напр. электронно-неадиабатич. процессы и туннельный эффект. В ранних формулировках теории в ур-ния (2), (3) и (5) добавляли т. наз. трансмиссионный множитель $\varkappa$. Предполагалось, что в нем собрано влияние перечисленных выше факторов, не учтенных при выводе этих ур-ний. Т. обр., определение $\varkappa$ выходит за рамки А. к. т.; более того, для р-ций, в к-рых $\varkappa$ значительно отличается от единицы, теория теряет смысл. Однако для сложных р-ций предположение $\varkappa \approx 1$ не противоречит эксперим. данным, и именно этим объясняется популярность А. к. т.

Последоват. неформальное рассмотрение всех указанных эффектов возможно лишь в рамках динамич. расчета (см. *Динамика элементарного акта*). Предпринимались попытки учесть их по отдельности. Напр., был предложен метод систематич. уточнения конфигурации АК, поскольку выбор в кач-ве таковой именно седловой точки основан на интуитивных представлениях и, вообще говоря, не обязателен. Могут существовать и др конфигурации, для к-рых погрешность вычислений по ф-лам (2) и (3), обусловленная возвращением системы в область реагентов после прохождения этих конфигураций, меньше, чем для конфигурации седловой точки. Используя формулировку А. к. т. в терминах теории столкновений (см. выше), можно утверждать, что обратному потоку (от продуктов к реагентам) через критич. пов-сть соответствует порождающая его и равная ему часть полного прямого потока (от реагентов к продуктам). Чем меньше эта часть, тем точнее вычисление скорости р-ции по А. к. т. Эти соображения легли в основу т. наз. вариационного определения АК, согласно к-рому критической считается пов-сть, минимизирующая прямой поток. Для нее скорость р-ции, вычисляемая по ур-ниям (2) и (3), минимальна. Как правило, нулевые энергии поперечных колебаний изменяются вдоль координаты р-ции. Это еще одна причина смещения конфигурации АК из седловой точки ППЭ; она также учитывается вариационной теорией.

Значит. внимание уделялось разработке методов определения вероятностей квантового туннелирования в хим. р-циях. Наконец, стали возможны оценки трансмиссионного множителя в рамках модельных динамич. вычислений При этом предполагается, что с поступат. движением системы вдоль координаты р-пии взаимодействуют не все, а лишь нек-рые из поперечных степеней свободы. Они и учитываются в квантовом динамич. расчете; остальные степени свободы обрабатываются в рамках равновесной теории. При таких вычислениях автоматически определяются также и поправки на квантовое туннелирование.

Упомянутые усовершенствованные методы расчета абс. скоростей хим. р-ций требуют серьезных вычислит. усилий и лишены универсальности А. к. т.

Лит Глесстон С, Лейдлер К, Эйринг Г, Теория абсолютных скоростей реакций, пер с англ., М, 1948, Лейдлер К, Кинетика органических реакций, пер с англ, М, 1966. Термические бимолекулярные реакции в газах, М, 1976

М В Базилевский

АКТИВНОСТЬ катализатора, св-во катализатора ускорять хим р-цию. Количественно А. определяют как скорость р-ции в данных условиях за вычетом скорости той же р-ции в отсутствие катализатора. Значение А используют в технол. расчетах, для сравнит. оценки катализаторов при их подборе, для характеристики кач-ва катализатора. В технол. расчетах А обычно выражают через скорость р-ции, отнесенную к единице объема или массы катализатора. Для сравнит. характеристики катализаторов в гомог. катализе используют также скорость р-ции, отнесенную к единице концентрации катализатора, в гетерогенном – к единице пов-сти катализатора (т. наз. удельную активность катализатора). Часто с этой же целью скорость р-ции относят к одному активному центру катализатора; в гетерог. катализе эта величина наз. числом оборотов р-ции.

Для сравнения ряда катализаторов используют также значения констант скорости р-ции (если ее порядок не меняется на разл. катализаторах) или энергию активации р-ции (если не меняется предэкспоненциальный множитель в ур-нии Аррениуса). Иногда сопоставляют степени превращ. реакц. смеси заданного состава при одинаковых условиях р-ции, однако такой способ оценки А. является приближенным, его погрешность возрастает с увеличением измеряемой степени превращ.; для р-ций, тормозящихся образующимся продуктом, этот способ неприемлем.

Лит см при ст *Катализ*

А Я Розовский

АКТИВНОСТЬ термодинамическая, величина, позволяющая представлять в удобной для практич. использования форме концентрац. зависимость хим. потенциалов компонентов реального р-ра. С помощью этой величины можно применять к реальному р-ру термодинамич. соотношения, относящиеся к идеальному р-ру, если заменить в них концентрации активностями. Отношение А. компонента к его концентрации наз. коэф. активности.

Хим. потенциал μ_i и активность a_i i-того компонента р-ра по определению связаны соотношением:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln a_i,$$

где R – газовая постоянная, T – т-ра, μ_i° – хим. потенциал компонента в определенным образом выбранном стандартном состоянии. Значения μ_i° зависят только от T и давления p; a_i – ф-ция T, p и состава р-ра. Т. обр, введение понятия А. позволяет разделить выражение для хим. потенциала на две части: постоянную при данных T и p (μ_i°) и зависящую от состава ($RT\ln a_i$). Это разделение условно, поскольку численное значение a_i зависит от выбора стандартного состояния. В стандартиом состоянии $a_i = 1$.

Для компонентов жидких р-ров неэлектролитов чаще всего в кач-ве стандартного выбирают состояние чистой жидкости при т-ре и давлении р-ра с хим. потенциалом $\mu_i^0(T, p)$. Тогда $\mu_i^0 = \mu_i^0$ при мольной доле $N_i = 1$, активность a_i и коэф. активности $\gamma_i = a_i/N_i$ равны единице. В р-ре

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT\ln N_i + RT\ln\gamma_i.$$

Если р-р ведет себя как идеальный, то $\mu_{i\,\text{ид}} = \mu_i^0 + RT\ln N_i$. Знак разности $\mu_i - \mu_{i\,\text{ид}} = RT\ln\gamma_i$ определяет знак отклонения поведения реального р-ра от идеального: при $\gamma_i > 1$ отклонение от идеальности положительно, при $\gamma_i < 1$ – отрицательно. Выбор чистых в-в в качестве стандартных состояний для всех компонентов р-ра наз. симметричной нормировкой А.; ее применяют в тех случаях, когда все компоненты р-ра рассматриваются как равноправные.

При т. наз. несимметричной иормировке А. стандартным состоянием для р-рителя (компонент 1) служит чистая жидкость 1, как и при симметричной нормировке, $\gamma_1 = 1$ при $N_1 = 1$. Для растворенного в-ва (компонент 2) принимают, что его А. совпадает с концентрацией и коэф. активности равен единице в предельно разб. р-ре. Иначе говоря, стандартное состояние для этого компонента выбирают т. обр., чтобы μ_2 было равно его хим. потенциалу μ_2^* в гипотетич. р-ре единичной концентрации, в к-ром коэф. активности равен единице. Стандартный хим. потенциал μ_2^* определяют линейной экстраполяцией к единичной концентрации зависимости типа $\mu_2 = \mu_2^* + RT\ln N_2$, к-рая отвечает *Генри закону* и выполняется лишь при достаточно малых

N_2. В зависимости от способа выражения концентрации (мольная доля N_2, молярность c, моляльность m) стандартный хим. потенциал растворенного в-ва принимает разл. значения; соотв. и А. растворенного в-ва имеет разл. значения:

$$a_2 = \gamma_2 N_2;\ a_2' = \gamma_2' c;\ a_2'' = \gamma_2'' m.$$

Для р-ров электролитов применяют, как правило, несимметричную нормировку А. компонентов, но с учетом электролитич. диссоциации. А. сильного электролита, диссоциирующего на ν_1 катионов и ν_2 анионов в р-ре моляльности m, представляют соотношением: $a = \nu_1^{\nu_1}\nu_2^{\nu_2}(m\gamma_\pm)^\nu$, где $\nu = \nu_1 + \nu_2$ и $\gamma_\pm$ – т. наз. средний ионный коэф. активности; $\gamma_\pm \to 1$ при $m \to 0$. Аналогично м.б. записана А. и при др. способах выражения концентрации.

А. всех компонентов р-ра связаны между собой *Гиббса–Дюгема уравнением* $\sum_i N_i d\ln a_i = 0$ (при постоянных T и p). Это позволяет рассчитывать А. одного из компонентов по данным о концентрац. зависимости всех остальных, а также проверять найденные к.-л. образом значения А. всех компонентов на их термодинамич. согласованность.

Эксперим. определение А. компонентов р-ра возможно разл. методами, напр. *криоскопией*, *осмометрией*. А. летучего компонента обычно определяют по измерениям давления пара, учитывая связь А. с *летучестью*: если f_i и f_i^0 – летучести i-того компонента в р-ре и в стандартном состоянии соотв., то $a_i = f_i/f_i^0$. Для системы, в к-рой пар ведет себя как идеальный, $a_i = p_i/p_i^0$, где p_i – парциальное давление компонента над р-ром, p_i^0 – давление пара чистой жидкости.

Характер концентрац. зависимости А. в-ва в том или ином р-ре определяется особенностями *межмолекулярных взаимодействий* в нем. Теоретич. расчет А. возможен методами статистич. термодинамики; для практич. расчетов широко используют приближенные модели, напр., регулярного р-ра, атермич. р-ра, групповые модели (см. *Растворы неэлектролитов*). Для сильных электролитов А. в первом приближении описывается теорией Дебая–Хюккеля (см. *Растворы электролитов*). Определение активностей и коэф. активности в-в важно при расчетах фазовых и хим. равновесий. Так, общее условие фазового равновесия, заключающееся в равенстве хим. потенциалов данного компонента в каждой из фаз, отвечает условию равенства А. этого компонента, если они определены по отношению к одному и тому же стандартному состоянию.

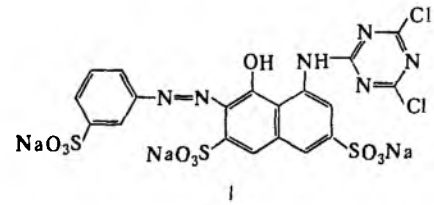
Понятия А. и коэф. активности введены Г. Льюисом в 1907.

Лит Карапетьянц М Х, Химическая термодинамика, 3 изд, М, 1975, Робинсон Р, Стокс Р, Растворы электролитов, пер с англ, М, 1963, Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов, Л, 1982

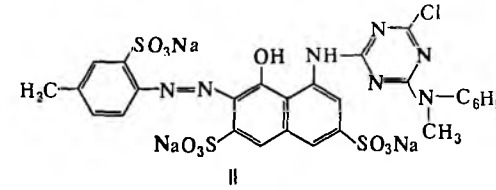
АКТИВНЫЕ КРАСИТЕЛИ, образуют при крашении с функц. группами волокна (OH, NH_2 и др.) прочные ковалентные связи (напр., сложноэфирные, простые эфирные, амидные). Т. обр., краситель входит в состав макромолекулы волокна, что обеспечивает высокую устойчивость окрасок к стирке и др. мокрым обработкам, трению, действию р-рителей, применяемых при хим. чистке одежды. А. к. широко используют для печатания и крашения целлюлозных волокон, а также натурального шелка и шерсти, в меньшей степени – полиамидного волокна.

Строение А. к. можно выразить общей ф-лой Кр–МХ, где Кр – хромофорная система, определяющая цвет красителя; МХ – реакционноспособная система, в к-рой Х – реакционноспособный атом (чаще всего Cl, реже Br, F) или группировка (напр., $—CH_2=CH_2$, напряженный цикл), М – носитель реакционноспособной группы, активирующий ее и влияющий на устойчивость связи красителя с волокном. Практически важные МХ: 1) галогенопроизводные гетероциклич. соед., в первую очередь хлорпроизводные *симм*-триазина, реже фторпроизводные; 2) производные пиримидина и хиноксалина; 3) замещенные алкиларилсульфонов, арилалкилсульфамидов и амидов карбоновых к-т; из них наиб. распространены производные винилсульфона и α-бромакриламида. По типу хромофорной системы А к. – азокрасители (в т. ч. комплексы с переходными металлами – Cu, Cr, Co), фталоцианиновые, антрахиноновые и др. полициклич. красители Наиб широк ассортимент активных азокрасителей, охватывающий полную гамму цветов от желтого до черного. Антрахиноновые А. к. дают ярко-голубые окраски, фталоцианиновые – бирюзовые и зеленые.

Хлортриазиновые А к. подразделяют на ди- и монохлортриазиновые (см., напр., ф-лы I и II соотв.).



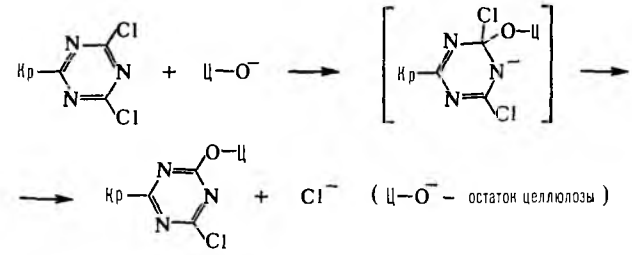
I



II

Первые обычно получают ацилированием азо- или диазосоставляющей (см. *Азокрасители*) цианурхлоридом при 5 °С и pH 3–5 с послед. диазотированием и азосочетанием. В ряде случаев ацилируют аминоазосоединения или их комплексы с металлами (Cu, Cr, Co), а также продукты конденсации 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислоты (или дисульфокислоты) с диаминами; при использовании последних получаются красители, дающие ярко-голубые окраски тканей из натуральных волокон. Монохлортриазиновые А. к. получают, замещая на остаток бесцв. амина (напр., моно- или дисульфокислоты анилина и его производных) или алкоксисоединения (напр., метанол) атом хлора в дихлортриазиновых красителях или в соед., применяемых для их синтеза, при 20–40 °С и pH 7–8.

Взаимод. красителя с волокном происходит по механизму нуклеоф. замещения S_N2:



Р-ция сопровождается *гидролизом красителя*, скорость к-рого возрастает в щелочных средах.

Винилсульфоновые А.к. обычно содержат в молекулах β-сульфоксиэтилсульфоновую группу, превращающуюся при крашении в щелочной среде в винилсульфоновую, к-рая и взаимод. с волокном:

$$KpSO_2CH_2CH_2OSO_3H \xrightarrow{OH^-} KpSO_2CH{=}CH_2 +$$
$$+ Ц{-}O^- \to KpSO_2CH_2CH_2OЦ$$

Способ получения винилсульфоновых А.к., особенно азокрасителей, прост: диазотируют амин, содержащий реакционноспособную группу, и сочетают его с азосоставляющей (если необходимо – с послед. комплексообразованием).

Сложность представляет произ-во исходных аминов, содержащих β-сульфоксиэтилсульфоновую группу.

А. к. с другими реакционноспособными группами для крашения целлюлозных волокон используются редко. Для окраски шерсти лучшими являются А к с α-бромакриламидной группой $CH_2{=}C(Br)CONH-$ (ланазоли, Швейцария), с монохлордифторпиримидиновой группой (верофиксы, ФРГ; реактоланы, дрималаны, Швейцария), с N-метилтаурилэтилсульфоновой группой – $SO_2CH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2SO_3H$ и др.

В СССР А. к. выпускают под назв. «активные красители» с индексами: «Х» – с высоким сродством к целлюлозному волокну и высокой реакц. способностью, гл. обр. для периодич. крашения; «Т» – с умеренным сродством к волокну и средней реакц. способностью для печатания одно- и двухфазным способами, а также для крашения непрерывным и периодич. способами; «Ш» – для прочного и особо прочного крашения и печатания по шерстяным и полушерстяным тканям; без индекса – с невысоким сродством к волокну и невысокой реакц. способностью, гл. обр. для печатания и крашения непрерывным способом

Осн. стадии крашения при использовании А. к.: сорбция красителя волокном, фиксация (хим. взаимод. красителя с волокном), удаление химически несвязанного и гидролизованного красителя. Периодич. крашение целлюлозных материалов осуществляют в присут. NaCl или Na_2SO_4 (10–60 г/л) и кальцинированной соды (1–10 г/л), Na_3PO_4 (10–20 г/л) или $NaHCO_3$ (10–30 г/л). Щелочь добавляют через 20–30 мин после начала крашения. При непрерывном способе ткань пропитывают (плюсуют) р-ром, содержащим смачиватель (2–5 г/л), Na_2SO_4 (5–30 г/л), загуститель (5 г/л 10%-ного р-ра альгината Na), $NaHCO_3$ (5–20 г/л) или кальцинированную соду (15–20 г/л) и краситель, затем отжимают, сушат (80–100 °С), запаривают (101–103 °С) и тщательно промывают водой. Шерсть окрашивают в р-ре, содержащем краситель, Na_2SO_4 (10%), выравниватель (0,5–1,5%), CH_3COOH (4–5% 30%-ной к-ты), повышая т-ру от 40 до 100 °С в течение 1 ч и выдерживая 1 ч при 98–100 °С; 25%-ный р-р NH_4OH (1–3%) вводят после охлаждения р-ра до 80 °С.

Произ-во первых А. к. (винилсульфоновых и монохлорацетиламидных), предназначенных для окраски шерсти (ремалан-яркие, ФРГ; цибалан-яркие, Швейцария), было освоено в 1952. Для крашения целлюлозных волокон хлортриазиновые А. к. под назв. проционы (Великобритания) начали выпускаться в 1956, винилсульфоновые под назв. ремазолы (ФРГ) – в 1957.

Лит Чекалин М А, «Ж Всес хим о-ва им Д И Менделеева», 1966, т 11, № 1, с 43–51, его же, там же, 1974, т 19, № 1, с 41–49, Химия синтетических красителей, под ред К Венкатарамана, пер с англ, т 6, Л, 1977, Чекалин М А, Пассет Б В, Иоффе Б А, Технология органических красителей и промежуточных продуктов, 2 изд, Л, 1980 *В И Мур*

АКТИ́ВНЫЙ У́ГОЛЬ (активированный уголь), материал с развитой пористой структурой. На 87–97% (по массе) состоит из С, содержит также Н, О и в-ва, введенные в А. у. при его получении. Зольность А. у. может составлять 1–15% (иногда его обеззоливают до 0,1–0,2%).

Поры в А. у. классифицируют по их линейным размерам x (полуширина – для щелевидной модели пор, радиус – для цилиндрич. или сферической): $x \leqslant 0{,}6$–$0{,}7$ нм – микропоры; $0{,}6$–$0{,}7 < x < 1{,}5$–$1{,}6$ нм – супермикропоры; $1{,}5$–$1{,}6 < x < 100$–200 нм – мезопоры; $x > 100$–200 нм – макропоры.

Для адсорбции в микропорах (уд. объем 0,2–0,6 $см^3/г$), соизмеримых по размерам с адсорбируемыми молекулами, характерен гл. обр. механизм объемного заполнения. Аналогично происходит адсорбция также в супермикропорах (уд. объем 0,15–0,2 $см^3/г$) – промежут. области между микропорами и мезопорами. В этой области св-ва микропор постепенно вырождаются, св-ва мезопор проявляются.

Механизм адсорбции в мезопорах заключается в последоват. образовании адсорбц. слоев (полимолекулярная адсорбция), к-рое завершается заполнением пор по механизму капиллярной конденсации. У обычных А. у. уд. объем мезопор составляет 0,02–0,10 $см^3/г$, уд. пов-сть – от 20 до 70 $м^2/г$; однако у нек-рых А. у. (напр., осветляющих) эти показатели могут достигать соотв 0,7 $см^3/г$ и 200–450 $м^2/г$.

Макропоры (уд. объем и пов-сть соотв. 0,2–0,8 $см^3/г$ и 0,5–2,0 $м^2/г$) служат транспортными каналами, подводящими молекулы поглощаемых в-в к адсорбц. пространству зерен (гранул) А. у. Для придания А. у. каталитич. св-в в макро- и мезопоры вносят, как правило, спец. добавки.

В А у. часто существуют все разновидности пор, и дифференциальная кривая распределения их объема по размерам имеет 2–3 максимума. В зависимости от степени развития супермикропор различают А. у. с узким распределением (эти поры практически отсутствуют) и широким (существенно развиты).

А у. хорошо адсорбируют пары в-в со сравнительно высокими т-рами кипения (напр., бензол), хуже – летучие соед. (напр., NH_3). При отиосит. давлениях пара $p_p/p_{нас}$ менее 0,10–0,25 (p_p – равновесное давление адсорбируемого в-ва, $p_{нас}$ – давление насыщ. пара). А. у. незначительно поглощает водяные пары. Однако при $(p_p/p_{нас}) > 0{,}3$–$0{,}4$ наблюдается заметная адсорбция, а в случае $(p_p/p_{нас}) \approx 1$ практически все микропоры заполнены водяными парами. Поэтому их наличие может осложнить поглощение целевого в-ва.

Осн. сырье для произ-ва А. у. – кам.-уг. полукокс, углеродсодержащие растит. материалы (напр., древесный уголь, торф, древесные опилки, скорлупа орехов, косточки плодов фруктовых деревьев). Продукты карбонизации этого сырья подвергают активации (в большинстве случаев парогазовой – в присут. паров H_2O и CO_2, реже – химической, т. е. в присут. солей металлов, напр. $ZnCl_2$, K_2S) при 850–950 °С. Кроме того, А. у. получают термич. разложением синтетич. полимеров (напр., поливинилиденхлорида).

А. у. широко применяют как адсорбент для поглощения паров из газовых выбросов (напр., для очистки воздуха от CS_2), улавливания паров летучих р-рителей с целью их рекуперации, для очистки водных р-ров (напр., сахарных сиропов и спиртных напитков), питьевой и сточных вод, в противогазах, в вакуумной технике, напр. для создания сорбционных насосов, в газоадсорбционной хроматографии, для заполнения запахопоглотителей в холодильниках, очистки крови, поглощения вредных в-в из желудочно-кишечного тракта и др. А. у. – также носитель каталитич. добавок и катализатор полимеризации.

Лит Колышкин Д А, Михайлова К К, Активные угли Справочник, Л, 1972, Бутырин Г М, Высокопористые углеродные материалы, М, 1976, Дубинин М М, «Изв АН СССР Сер хим.», 1979, № 8, с 1691–96, Угли активные Каталог, Черкассы, 1983, Кинле Х, Бадер Э, Активные угли и их промышленное применение, пер с нем, Л, 1984 *Н С Поляков*

АКТИ́Н, один из осн. белков сократит. элементов мышечного волокна. Может существовать в виде мономера (Г-А, мол. м. ок. 42 тыс.) и в полимеризов. состоянии (Ф-А)

Молекула Г-А. имеет глобулярную двухдоменную форму и связана с одной молекулой АТФ, к-рая превращается в аденозиндифосфат при полимеризации Г-А. В бессолевых водных р-рах Г-А. не полимеризуется. В случае добавления KCl или $MgCl_2$ процесс начинается при концентрации соли соотв. 0,1–0,15 или 0,01 М. Возможность полимеризации Г-А. в организме находится в зависимости от актинсвязывающих белков, напр. филамина, актинина.

Ф-А. – линейный полимер, образующий пологую спираль (ее нити полярны) с шагом 38 нм и диаметром субъединиц 5,5 нм. Один виток спирали содержит 13–14 молекул Г-А. Полимеризация мономера приводит к резкому повышению вязкости р-ра. Ф-А. образует комплекс с др. сократит. белком – миозином – и оказывает сильное активирующее влияние на его аденозинтрифосфатазную активность. Важное св-во Ф-А. – способность к координации обменных процессов, к-рая проявляется при его взаимод. с рядом ферментов (киназой фосфорилазы, альдолазой, глицеральдегид-3-фосфат – дегидрогеназой и др.).

А. присутствует во всех клетках эукариотов (10–15% по массе от всех белков). В немышечных клетках он формирует «цитоскелет» (микрофиламенты цитоплазмы клеток).

Лит Основы биохимии, пер с англ, т 3, М, 1981, с 1406–10 *Б Ф Поглазов*

АКТИНИ́ДЫ, то же, что *актиноиды*.

АКТИ́НИЙ (от греч. aktis, род. падеж aktínos – луч, сверкание, сияние; лат. Actinium) Ac, радиоактивный хим. элемент III гр. периодич. системы, ат. н. 89. Стабильных изотопов не имеет. Известно 23 изотопа с мас. ч. 221–231; наиб. долгоживущие – ^{227}Ac ($T_{1/2}$ 21,8 года, α- и β-излучатель) и ^{228}Ac ($T_{1/2}$ 6,13 ч, β-излучатель), встречающиеся в природе как члены радиоактивных рядов ^{235}U и ^{232}Th. Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $6s^26p^6d^17s^2$; степень окисления +3; энергия ионизации $Ac^0 \rightarrow Ac^{1+}$ 6,9 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,1; атомный радиус 0,188 нм; ионный радиус Ac^{3+} 0,1071. Содержание Ac в земной коре $6 \cdot 10^{-10}$% по массе; 1 т урановой руды содержит ок. 0,15 мг ^{227}Ac.

А.–серебристо-белый металл, слабо светящийся в темноте голубым цветом; решетка кубич. гранецентрированная (a = 0,5311 нм); т. пл. 1050 ± 50 °С, т. кип. 3300 °С; плотн. 10,1 г/см^3; C_p^0 27,2 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 12,6 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 293 кДж/моль; S^0_{288} 56,5 Дж/(моль·К). Реакционноспособен. Во влажном воздухе покрывается белой пленкой Ac_2O_3, препятствующей дальнейшему окислению. Изучение хим. св-в А. затруднено из-за интенсивной радиации продуктов его распада. Соед. А. получены в микрограммовых кол-вах. Они изоморфны соответствующим соед. La (кроме $AcPO_4$). Известны, напр., нерастворимые в воде Ac_2O_3, $Ac(OH)_3$, $AcHal_3$, AcOHal, $Ac_2(C_2O_2)_3$, Ac_2S_3, AcH_2, а также комплексные соед. А., растворимые в воде. ^{227}Ac выделяют из урановых руд, ^{228}Ac – из ториевых. Миллиграммовые кол-ва А. получают облучением нейтронами Ra в ядерных реакторах: $^{226}Ra(n, \gamma)^{227}Ra \xrightarrow{\beta^-,\ 41\ мин} {}^{227}Ac$. Отделяют А. (в виде соед. Ac^{3+}) от Ra экстракцией теноилтрифторацетоном или с помощью ионитов. Из 1 г может быть получен 1 мг А. Металлич. А. получают также восстановлением AcF_3 парами Li.

Смесь ^{227}Ac и ^{9}Be – источник нейтронов, образующихся при облучении ядер ^{9}Be α-частицами, испускаемыми ^{227}Ac. Актиний и все его соед. токсичны (ПДК ^{227}Ac в воздухе рабочих помещений $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ Бк/л).

А. открыт в 1899 А. Дебьерном в отходах от переработки урановой смоляной руды и, независимо от него, в 1908 Ф. Гизелем.

Лит. см. при ст. *Актиноиды*. *Б. В. Громов.*

АКТИНО́ИДЫ (актиниды), семейство из 14 радиоактивных элементов III гр. 7-го периода периодич. системы (ат. н. 90–103), следующих за *актинием*: *торий* Th, *протактиний* Pa, *уран* U, *нептуний* Np, *плутоний* Pu, *америций* Am, *кюрий* Cm, *берклий* Bk, *калифорний* Cf, *эйнштейний* Es, *фермий* Fm, *менделевий* Md, *нобелий* No и *лоуренсий* Lr (для последних двух элементов название не общепринято). А. объединяются, подобно лантаноидам, в особую группу благодаря сходству конфигураций внеш. электронных оболочек их атомов (см. табл.), чем обусловлена близость мн. хим. св-в. Гипотеза о существовании в 7-м периоде семейства А. была выдвинута Г. Сиборгом в начале 1940-х гг.

При последоват. переходе от Ac к Lr новые электроны заполняют, как и у лантаноидов, места не на внеш. оболочках – шестой и седьмой, а более близкую к ядру оболочку 5*f*. Вследствие этого строение двух внеш. оболочек оказывается одинаковым. У первых А. (до Am) энергии связи 5*f*- и 6*d*-электронов с ядром атома мало различаются, причем иногда энергия связи 5*f*-электронов больше энергии связи 6*d*-электронов. Поэтому у атомов и ионов элементов, непосредственно следующих за Ac, могут заполняться 5*f*- и(или) 6*d*-оболочки.

Степени окисления А. чрезвычайно разнообразны; первые члены семейства, в отличие от лантаноидов, имеют неск. степеней окисления. Так, Th, Pa и U образуют наиб. устойчивые соед. в степенях окисления соотв. +4, +5 и +6. Начиная с Am наиб. устойчива степень окисления +3; Cm и Bk в водных р-рах, кроме степени окисления +3, могут иметь относительно устойчивую степень окисления +4, а Cf, Es, Fm, Md и No – также +2.

ХАРАКТЕРИСТИКИ АКТИНОИДОВ И АКТИНИЯ

Ат. н.	Символ	Электронная конфигурация	Степень окисления	Атомный радиус, нм	Ионный радиус, нм	
					M^{3+}	M^{4+}
89	Ac	$6s^26p^6d^17s^2$	+3	0,188	0,1071	—
90	Th	$5f^76s^26p^6d^27s^2$	+3, +4	0,180	0,1051	0,0984
91	Pa	$5f^26s^26p^6d^17s^2$ (или $5f^16s^26p^6d^27s^2$)	+3, +4, +5	0,163	0,1034	0,0944
92	U	$5f^36s^26p^6d^17s^2$	от +3 до +6	0,156	0,1005	0,0929
93	Np	$5f^56s^26p^67s^2$	от +3 до +7	0,155	0,0986	0,0913
94	Pu	$5f^66s^26p^67s^2$	от +3 до +7	0,160	0,0974	0,0896
95	Am	$5f^76s^26p^67s^2$	от +2 до +7	0,174	0,0962	0,0888
96	Cm	$5f^76s^26p^6d^17s^2$	от +3 до +6	0,175	0,0946	0,0886
97	Bk	$5f^86s^26p^6d^17s^2$ (или $5f^96s^26p^67s^2$)	+3, +4	—	0,0935	0,0870
98	Cf	$5f^{10}6s^26p^67s^2$	+2, +3, +4	0,169	0,0962	—
99	Es	$5f^{11}6s^26p^67s^2$	+2, +3	—	0,0953	—
100	Fm	$5f^{12}6s^26p^67s^2$	+2, +3	—	0,0943	–
101	Md	$5f^{13}6s^26p^67s^2$	+1, +2, +3	—	0,0934	—
102	(No)	$5f^{14}6s^26p^67s^2$	+2, +3	—	0,0928	—
103	(Lr)	$5f^{14}6s^26p^6d^17s^2$	+3	—	0,0921	—

Родственные соед. А. и самого Ac часто изоструктурны, причем с ростом атомного номера параметры кристаллич. решеток монотонно уменьшаются. По мере увеличения заряда ядра снижаются значения ионных радиусов, т. е. наблюдается «актиноидное сжатие» (аналогичное «лантаноидному сжатию»), обусловленное последоват. заполнением электронами 5*f*-оболочки (для лантаноидов – 4*f*-оболочки). Разница в энергиях ионизации отд. А. невелика, что также является одной из причин близости их хим. св-в.

Из А. в природе распространены только U и Th; в малых кол-вах встречаются изотопы Pa – дочерние продукты распада U и Th, а также следовые кол-ва Np и Pu, образующиеся при ядерных р-циях изотопов U с нейтронами спонтанного деления. Периоды полураспада даже наиб. устойчивых нуклидов других А. столь коротки, что в земной коре они отсутствуют.

А.–серебристо-белые металлы, темнеющие на воздухе; в мелкораздробленном состоянии пирофорны. Реакционноспособны. Плотность большинства А. близка к 20 г/см^3. Наиб. легкоплавки Np и Pu (т. пл. ок. 640 °С), остальные плавятся выше 1000 °С. Т-ры кипения А. превышают 3000 °С.

А. легко реагируют с H_2, O_2, N_2, S, галогенами и др. неметаллами. По хим. поведению наиб. близки между собой U, Np, Pu и Am. Элементы Bk, Fm, Md, No и Lr по хим. св-вам подобны лантаноидам. А. склонны к образованию комплексных соед. (особенно с кислородсодержащими лигандами), при этом, как и в случае лантаноидов, для них характерны высокие координационные числа, вплоть до 12.

Важное практич. значение в связи с проблемами переработки облученного ядерного топлива и разделения А. имеет химия водных р-ров А. В кислых водных р-рах существуют 4 вида катионов – M^{3+}, M^{4+}, MO_2^+ и MO_2^{2+}. Для Np открыт и пятый тип, вероятно, NpO_3^+. Ионы типа MO_2^+ и MO_2^{2+} обладают весьма прочной связью M—O. Энергии Гиббса образования ионов А. в разных степенях окисления близки между собой, поэтому в р-ре могут одновременно присутствовать разл. ионы (как в случае Pu – в степенях окисления от +3 до +6, а в щелочных р-рах и +7). Легкость перехода А. из одной степени окисления в другие при окислит.-восстановит. р-циях используют для их разделения. Для соед. А. в водных р-рах характерны гидролиз, полимеризация, комплексообразование, диспропорционирование, а также р-ции, вызываемые интенсивным самооблучением.

Все А., кроме Th, Pa и U, получают искусственно – облучением U и др. элементов нейтронами. Так, Np и Pu выделяют из отработанного ядерного топлива (они образуются при захвате ядрами ^{238}U нейтронов, возникающих при де-

лении ^{235}U). Изотопы элементов, следующих за Pu, получают при последоват. захвате нейтронов ядрами ^{239}Pu в ядерных реакторах, элементы с ат. н. 100–103 – бомбардировкой Pu, Am и Cm ядрами B, C или N, ускоренными на циклотроне. Выделение и очистка А. – сложный многостадийный процесс, осуществляемый преим. с использованием методов ионного обмена и экстракции.

Наиб. практич. значение имеют U, Pu, Th и Np. Нуклиды ^{235}U и ^{239}Pu – топливо в ядерной энергетике, источники энергии в ядерном оружии; ^{238}Pu и ^{244}Cm используют в произ-ве ядерных источников электрич. тока в бортовых космич. системах. Торий – перспективное ядерное топливо в уран-ториевых реакторах; Np применяют при произ-ве ^{238}Pu. Нек-рые нуклиды А. используют в медицине, дефектоскопии, активац. анализе и др.

Все А. и их соед. чрезвычайно токсичны, что обусловлено их радиоактивностью.

Лит.: Вдовенко В М., Современная радиохимия, М., 1969, Москвин А. И., Координационная химия актиноидов, М., 1975, Лантаноиды и актиноиды, под ред К У Бэгналла, пер с англ., М., 1977, Борин Л Л, Карелин А И, Термодинамика окислительно-восстановительных процессов в технологии актиноидов, М., 1977, Симакин Г А [и др.], «Радиохимия», 1977, т 19, в 4, с 560–64, Лебедев И А, Мясоедов Б Ф там же, 1982 т 24, в 6, с 700–28

Б В Громов

АКТИНОМЕ́ТРИЯ (от греч. aktís, род. падеж aktínos – луч и metréō – измеряю), методы измерения интенсивности оптич. излучения в числе фотонов (а не в энергии излучения, к-рая зависит от частоты). Используются в фотохимии, люминесцентной спектроскопии и др.

Хим. методы А. основаны на определении кол-ва в-ва, образовавшегося или израсходованного в нек-рой стандартной фотохим. р-ции (см. табл.), квантовый выход Ф к-рой не зависит от интенсивности излучения и постоянен в широком диапазоне длин волн либо его зависимость от длины волны хорошо известна. Скорость образования или расходования в-ва W пропорциональна интенсивности поглощенного излучения P_a: $W = \Phi P_a S/V$, где V – общий объем ($дм^3$) облучаемого р-ра или газа, S – площадь ($м^2$), на к-рую падает поток фотонов. Изменение концентрации $\Delta[A]$ в-ва, образовавшегося или израсходованного за время Δt, пропорционально дозе $Q_a = P_a \Delta t$ поглощенного излучения:

$$\Delta[A] = \Phi P_a \Delta S/V = \Phi Q_a S/V$$

[концентрация выражена в моль/$дм^3$, скорость поглощения фотонов – в Э/($м^2 \cdot с$); 1 Э (эйнштейн) = $6{,}02 \cdot 10^{23}$ фотонов]. Чтобы исключить необходимость учитывать долю поглощенного излучения, обычно используют такую концентрацию актинометрич. р-ра и такую толщину его слоя (или давление газа), к-рые достаточны для полного поглощения всех фотонов. Хим. методы обладают рядом практич. преимуществ в фотохим. исследованиях: возможность проводить измерения в том же сосуде, что и изучаемую р-цию; отсутствие необходимости в калибровке аппаратуры. В то же время хим. методы являются интегральными и не позволяют непрерывно следить за изменением интенсивности излучения. Для определения кол-ва образовавшегося или израсходованного в фотохим. р-ции в-ва используют разл. методы; наиб. удобны спектральные.

РЕАКЦИИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АКТИНОМЕТРИИ

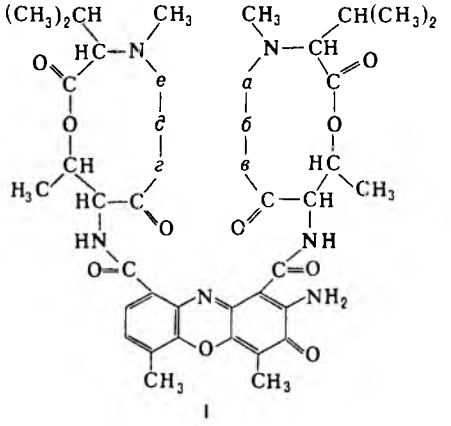
Реакция	Диапазон длин волн, нм	Квантовый выход
Ферриоксалат $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} \rightarrow Fe^{2+} + {}^5/_2\, C_2O_4^{2-} + CO_2$	250–480	1,25–0 9
Соль Рейнеке $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^- + H_2O \rightarrow$ $\rightarrow [Cr(NH_3)_2(NCS)_3(H_2O)] + NCS^-$	315–600	0,3
Лейконитрит малахитового зеленого $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C(CN)C_6H_5 \rightarrow$ $\rightarrow [(CH_3)_2NC_6H_4]_2CC_6H_5^+ + CN^-$	250–340	1 0
$2HBr \rightarrow H_2 + Br_2$	180–250	1,0
$CH_3COCH_3 \rightarrow C_2H_6 + CO$	250–320	1,0
$2NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2$	365–635	1,0

В физ. методах применяют термоэлементы и фотоэлементы. Первые позволяют измерять энергию излучения в кДж. Поскольку энергия 1 Э составляет $1{,}196 \cdot 10^5/\lambda$ кДж (где λ – длина волны в нм), то измеряемую энергию можно выразить в эйнштейнах. Фотоэлементы и фотоумножители обладают гораздо большей чувствительностью, чем термоэлементы, но требуют спец. градуировки, поскольку их чувствительность зависит от длины волны. Чтобы исключить эту зависимость, перед фотоумножителями ставят т. наз. люминесцентный трансформатор – люминофор (напр., р-р родамина С), преобразующий падающий на него свет любой длины волны в излучение стандартиого спектра.

Лит Экспериментальные методы химической кинетики, под ред Н М. Эмануэля, М., 1985.

М Г Кузьмин

АКТИНОМИЦИ́НЫ, антибиотики, продуцируемые актиномицетами. Представляют собой ацилированный циклопентапептидами актиноцин (2-амино-4,6-диметил-3-оксофеноксазин-1,9-дикарбоновая к-та). В общей ф-ле I русскими буквами обозначены остатки аминокислот. Пентапептидный цикл замкнут между гидроксигруппой L-треонина и карбоксильной группой N-метил-L-валина. Многообразие А. обусловлено изменением состава или последовательно-



I

сти аминокислотных остатков в циклопентапептидах. Последние включают обычно, помимо L-треонина и N-метил-L-валина, саркозин, L-пролин, D-валин, D-аллоизолейцин, L-гидроксипролин.

Как правило, продуценты образуют смеси А., состав к-рых зависит не только от исходного штамма продуцента, но и от характера среды, продолжительности ферментации. Антибиотики экстрагируют из культуральной жидкости орг. р-рителями, очищают и разделяют хроматографически (обычно на бумаге).

А. – оранжево-красные кристаллы; мол. м. ок. 1300; т. пл. 235–250 °С; хорошо раств. в бензоле, ацетоне, $CHCl_3$, этилацетате, хуже – в низших спиртах, не раств. в воде, петролейном эфире. На свету неустойчивы. Максимумы поглощения в УФ-спектре при 240–245 и 440–450 нм, в ИК-спектре – приблизительно при 600, 2080, 1160, 1680–1700, 1750 и 3350 $см^{-1}$.

Выяснена структура более 20 А. Осуществлен синтез некрых из них; одна из стадий синтеза – окислит. конденсация 4-метил-3-гидрокси-2-аминобензоилпентапептида. А. образуют комплексы с ДНК.

При концентрации 0,1 мкг/мл А. подавляют рост грамположит. микроорганизмов, а при концентрации более 1 мкг/мл – грамотрицательных. А. высокотоксичны: $ЛД_{50}$ 0,5–1,3 мг/кг (мыши, внутривенно). Обладают выраженным цитотоксич. действием.

Наиб. практич. значение имеет дактиномицин (в ф-ле I $а = е$ = саркозин; $б = д$ = L-пролин; $г = в$ = D-валин), мол. м. 1259, т. пл. 235, 5–236,6 °С; в спектре поглощения макси-

мум при 445 нм. Дактиномицин выделяют из продуктов жизнедеятельности Actinomyces parvullus. Применяется при лечении злокачеств опухолей и как реактив в медико-биол. исследованиях.

В медицине используются также препараты хризомаллин и аурантин, к-рые содержат дактиномицин и антибиотики C_2 (в ф-ле I $а = е$ = саркозин; $б = д$ = L-пролин; $в =$ = D-валин; $г$ = D-аллоизолейцин) и C_3 ($а = е$ = саркозин; $б = д$ = L-пролин; $в = г$ = D-аллоизолейцин).

Лит Свердлова А Н, Нефелова М В, Силаев А Б, «Антибиотики», 1979, т 24, № 1, с 7–11, Навашин С М, Фомина И П, Рациональная антибиотикотерапия, 4 изд., М, 1982

С И Денисова

АКУСТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, изучает распространение в в-ве звуковых волн малых амплитуд. В случае продольных волн частицы или малые элементы объема, содержащие не менее 10^4 молекул, колеблются вдоль направления распространения волны, в случае поперечных – в плоскости, перпендикулярной этому направлению. Продольные волны создают последовательно чередующиеся адиабатич. сжатия и разрежения среды, сопровождающиеся изменением т-ры и соответствующим смещением равновесия хим. р-ций. В областях сжатия и разрежения возникают небольшие локальные отклонения от термодинамич. равновесия, не приводящие (в случае звуковых колебаний малых амплитуд) к фазовым переходам. Среда стремится вернуться в состояние термодинамич. равновесия, т. е. возникают релаксац. процессы, к-рые приводят к поглощению энергии волн. Убывание амплитуды (избыточного давления ΔP) плоской волны, распространяющейся вдоль направления x, описывается ур-нием: $\Delta P(x) = \Delta P_0 e^{-\alpha x}$, где ΔP_0 – начальная амплитуда, α – коэф. поглощения, зависящий от частоты ν ($\nu = {}^1/_2\pi T$, где T – период волны).

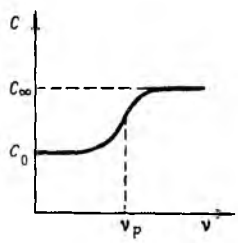


Рис 1 Дисперсия скорости звука

При релаксации фазовая скорость C волны также зависит от ν, т. е. наблюдается дисперсия скорости звука. Если T намного меньше времени релаксации τ, звуковые колебания не успевают изменить состояние среды, и при $\nu \to \infty C \to C_\infty$ (см. рис. 1). При $T \gg \tau$ (низкие частоты) термодинамич. равновесие среды в осн. успевает установиться и скорость звука будет меньше ($\nu \to 0$, $C \to C_0$). Наиб. изменение C наблюдается в т. наз. дисперсионной области при частоте релаксации $\nu_p = {}^1/_2\pi\tau$.

В методах А. с. измеряют зависимости C и α от ν (или $\omega = 2\pi\nu$) с помощью акустич. спектрометров, обычно содержащих излучатель и приемник звуковых колебаний. Распространены приборы, позволяющие измерять C и α в жидкой среде в интервале ν 10^4–10^9 Гц. Требующийся для измерений объем в-ва составляет $(10C/\nu)^3$. Относит. погрешность измерений C 10^{-1}–10^{-3}%, α 5–10%.

При проведении исследований сначала находят эксперим. зависимости C и α от ν. Затем, исходя из той или иной модели релаксац. процесса, рассчитывают теоретич. зависимости и сравнивают их с экспериментальными. Наиб. часто релаксац. процесс описывают с помощью представлений об элементарных хим. р-циях. В терминах элементарных р-ций могут быть описаны любые резкие изменения состояния системы, приводящие к разрыву или образованию хим. связей, конформац. превращениям, поглощению или испусканию фононов или фотонов и т. д. В наиб. простых случаях зависимости α и C от ω описываются ур-ниями:

$$(C_0/C)^2 = 1 - b_a\omega^2\tau_{PS}^2/(1 + \omega^2\tau_{PS}^2),$$
$$(\alpha - \alpha_\infty)\lambda(C_0/C)^2 = \pi b_a\omega\tau_{PS}/(1 + \omega^2\tau_{PS}^2).$$

Здесь τ_{PS} – время акустич. релаксации, обусловленное некрой р-цией, b_a – релаксац. сила, соответствующая этой р-ции, $(\alpha - \alpha_\infty)$ – «релаксирующая» часть коэффициента поглощения, λ – длина волны, соответствующая круговой частоте ω.

В кач-ве примера на рис. 2 представлена простая релаксац. полоса поглощения звука в акустич. спектре жидкого бензола. Ее максимум соответствует релаксац. частоте $\nu_p = {}^1/_2\pi\tau_{PS}$; ордината максимума равна $\pi b_a/2$, полуширина полосы $\nu_{1/2} = \nu_p 2\sqrt{3}$.

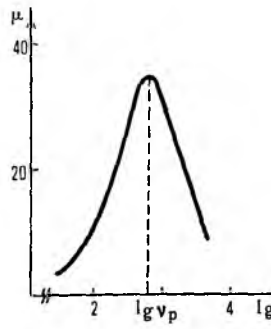


Рис 2 Зависимость величины $\mu = (\alpha - \alpha_\infty)\lambda(C_0/C)^2$ от частоты звуковых колебаний в жидком бензоле при 20 °С

Если какая-либо из протекающих в среде р-ций сопровождается поглощением теплоты и (или) изменением объема системы, то $b_a > 0$. Такие р-ции проявляются в акустич. спектре, по к-рому можно сделать выводы об их механизме. Время τ_{PS} связано с константами скорости р-ций и концентрациями реагентов, оно зависит от кинетики и механизма этих р-ций. В более общем случае в спектре наблюдается неск. релаксац. полос поглощения (на графиках зависимости C от ν – неск. релаксац. ступенек). Время релаксации ν_j характеризует положение j-той полосы поглощения на графиках $\alpha = f(\nu)$. Если соседние τ_j различаются менее чем в 5 раз, то соответствующие им простые области дисперсии расшифровать трудно.

Большое значение имеют звуковые волны, возникающие в результате теплового движения в объеме и на пов-сти раздела фаз. Их можно изучать оптич. методами (по спектрам рэлеевского рассеяния света). Поверхностные звуковые волны влияют на механизм гетерог. р-ций.

Методами А. с. исследуют св-ва и строение в-ва, кинетику быстрых р-ций, конформац. превращения, возбуждение и дезактивацию внутримол. колебаний в газах и жидкостях (в т. ч. в биологически активных средах). В твердых кристаллах исследуют образование и исчезновение дефектов.

Лит Михайлов И Г, Соловьев В А, Сырников Ю П, Основы молекулярной акустики, М, 1964, Физическая акустика, пер с англ, т 1–7, М, 1966–74, Методы исследования быстрых реакций, пер с англ, М, 1977, Шахпаронов М И, Механизмы быстрых процессов в жидкостях, М, 1980, Поверхностные акустические волны, под ред А Олинера, пер с англ, М, 1981

М И Шахпаронов

АКУСТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, предназначены для создания акустоэлектронных и акустооптич. устройств, использующих явления, возникающие при распространении упругих волн в среде (фотоупругость, пьезоэффект, акустоэлектрич. эффект и др.). Св-ва А. м., используемых в акустоэлектронике, приведены в табл. 1–3. Обозначения в табл.: L – объемные продольные ультразвуковые волны, S – объемные сдвиговые, или поперечные, волны; K – коэф.

Табл 1 – СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯХ

Материал	Плотн, г/см³	K, %	ε	V, м/с	Тип волны	Направление распространения волны
Диоксид кремния SiO_2 (кварц)	2,65	13,7	4,58	3800	S	[010]
Ниобат лития $LiNbO_3$	4,63	68,0	84,6	4800	S	[100]
		18,0	28,6	7330	L	[001]
Танталат лития $LiTaO_3$	7,30	19,0	38,4	6160	L	[001]
		44,0	47,4	3360	S	[100]
Оксид цинка ZnO	5,64	28,2	11,0	6100	L	[001]
Керамика на основе твердых р-ров состава Pb(Ti, Zr)O_3	7,40	41,0	1100	3000	L	[001]

Табл 2 – СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЗВУКОПРОВОДОВ УСТРОЙСТВ, РАБОТАЮЩИХ НА ОБЪЕМНЫХ ПОПЕРЕЧНЫХ ВОЛНАХ

Материал	Плотн., г/см³	V, м/с	B 10^{17}, дБ/(мкс Гц²)	Направление распространения волны	Направление смещения в звуковой волне
Хлорид натрия NaCl (монокристалл)	2,168	2460	0,22	[110]	[001]
Фторид лития LiF (монокристалл)	2,640	3620	1,23	[110]	[110]
Плавленый кварц	2,200	3760	0,71	—	—
Свинецсодержащее стекло	3,425	2740	21,1		—

Табл 3 – СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ДЛЯ ЗВУКОПРОВОДОВ УСТРОЙСТВ, РАБОТАЮЩИХ НА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОЛНАХ

Материал	V*, м/с	B 10^{17}, дБ/(мкс Гц²)	K, %	Температурный коэф задержки ТКЗ 10^6, K^{-1}	Срез кристалла, направление распространения звуковой волны
Диоксид кремния SiO_2 (кварц)	3160	0,26	0,23	−24	(010), [100]
Ниобат лития $LiNbO_3$	3490	0,107	4,5	94	(010), [001]
Таиталат лития $LiTaO_3$	3230	0,114	0,74	35	(010), [001]
Германат висмута $Bi_{12}GeO_{20}$	1710	0 164	1,7	128	(111) [110]

* Скорость волн Рэлея – поверхностных волн с направлением смещения, перпендикулярным граничной пов-сти

материалы – $LiIO_3$, $LiTaO_3$, $Bi_{12}GeO_{20}$, $Bi_{12}SiO_{20}$, TeO_2, пленки ZnO и AlN на сапфире.

А м в акустооптике предназначены для изготовления модуляторов, дефлекторов, фильтров и др устройств, работающих на основе взаимод. лазерного излучения (электромагн. волн) со звуковыми волнами. Эти материалы должны быть прозрачными в соответствующей области оптич. спектра лазерного излучения. Осн. характеристики этих материалов приведены в табл. 4. Обозначения в табл.: M_2 – акустооптич. кач-во материала ($M_2 = pn^6/\rho V^3$, где p – упругооптич. постоянная, n – показатель преломления, ρ – плотн. материала); n_0 и n_e – показатели преломления для обыкновенного (поляризованного в главной плоскости) и необыкновенного (поляризованного перпендикулярно главной плоскости) лучей света в одноосных кристаллах; $\Delta\lambda$ – диапазон прозрачности; λ – длина волны света; значки $\parallel$ и $\perp$ обозначают поляризацию света соотв. вдоль и поперек направления распространения звука.

Лит Смагин А Г, Ярославский М М, Пьезоэлектричество кварца и кварцевые резонаторы, М, 1970, Рябцев Н Г, Материалы квантовой электроники, М, 1972, с 96–241, 274–379 Сыркин Л Н, Пьезомагнитная керамика, 2 изд, Л, 1980, Глозман И А, Пьезокерамика, 2 изд, М, 1972, Яффе Б, Кук У, Яффе Г, Пьезоэлектрическая керамика, пер с англ, М, 1974, Поверхностные акустические волны, под ред А Олинера, пер с англ, М, 1981, с 270 358, Акустические кристаллы Справочник под ред М П Шаскольской, М, 1982

В С Бондаренко, В В Чкалова

АЛАНИН, мол. м. 89,09. α-Аланин (α-аминопропионовая к-та, Ala), A) $CH_3CH(NH_2)COOH$ – кристаллы; т. пл. D, L-A. 295–296 °C, L-A.–315–316 °C, D-A.–291–293 °C (плавятся с разл.); для L-A. $[\alpha]_D^{20}$ 14,2° (концентрация 10 г в 100 мл 6 н. HCl); раств. в воде, плохо – в этаноле, не раств. в эфире. Для L-A. pK_a COOH и NH_2 соотв. 2,34 и 9,6, pI – 6,0.

Табл 4 – СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ЗВУКОПРОВОДОВ АКУСТООПТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Материал	Плотн., г/см³	V, м/с	B 10^{-17}, дБ/(мкс Гц²)	M_2 10^{15}, с³/кг	Показатель преломления		$\Delta\lambda$, мкм	Свет		Звук	
					n_0	n_e		λ, мкм	поляризация	тип волны	направление распространения волны*
Плавленый кварц	2,200	5960	0,71	1,56	1,46	—	0,2–4,5	0,63	⊥	L	—
		3760	0,33	0,46	1,46	—	0,2–4,5	0,63	$\parallel$ или $\perp$	S	—
Иодноватая к-та**	4,63	2890	0,29	39	—	—	0,3–1,8	0,63	[010]	L	[010]
α-HIO_3		2440	—	86	—	—	0,3–1,8	0,63	[100]	L	[001]
Диоксид теллура	5,99	4200	0,42	34,5	2,259	2,412	0,35–5,0	0,63	[100]	L	[001]
TeO_2		617	1,23	793	2 259	2,412	0,35–5 0	0,63	Круговая	S	[110]
Ниобат лития	4 628	6550	0,012	27 4	2 29	2,20	0,4–4 5	0 63	$\parallel$ [001]	L	[100]
$LiNbO_3$		7330	0 025	6,4	2,29	2,20	0,4–4,5	0,63	$\perp$ [001]	L	[001]
Теллур	6,25	2200	0,44	4400	4,80	6,25	5–20	10,6	$\parallel$ [1120]	L	[1120]

* Совпадает с направлением смещения в звуковой волне ** Главные значения показателя преломления $n_a = 1{,}98$, $n_b = 1{,}96$, $n_c = 1{,}84$

По хим. св-вам А. – типичная алифатич. α-*аминокислота*. L-А. – кодируемая аминокислота, встречается во всех организмах в своб. виде и в составе белков. D-А. обнаружен только в бактериях и в опиоидных пептидах, выделенных из кожи южноамериканских лягушек. *Биосинтез* L-А. происходит в результате аминирования и переаминирования пировиноградной к-ты или β-декарбоксилирования аспарагиновой к-ты.

α-А. получают аммонолизом α-хлор(бром)пропионовой к-ты. В спектре ЯМР α-А. величины хим. сдвигов (в м. д.) в D_2O для протонов группы CH – 3,778, CH_3 – 1,481. L-А. применяют для синтеза пептидов, в смеси с др. аминокислотами – для парэнтерального питания.

Впервые выделен из фиброина шелка в 1888, синтезирован А. Штреккером в 1850 омылением нитрила А., полученного взаимод. аммиаката ацетальдегида с HCN и HCl. Мировое произ-во L-А. ок. 130 т/год (1982).

β-Аланин (β-аминопропионовая к-та) $H_2NCH_2CH_2COOH$ – кристаллы; т. пл. 200 °C; раств. в воде, плохо – в спирте; pK_a COOH и NH_2 соотв. 3,6 и 10,19, pI – 6,9. Структурный фрагмент кофермента А, пантотеновой к-ты, ансерина и карнозина. Биосинтез: α-декарбокси-

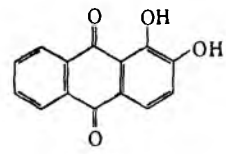
электромех. связи, характеризующий эффективность преобразования электрич. энергии в упругую и обратно; V – скорость распространения звуковой волны; B – коэф. затухания ультразвука; в квадратных скобках – индексы Миллера для разл. кристаллографич. направлений ([100], [010] и [001] – направления соотв. вдоль осей x, y и z; [110] – под углом 45° к осям x и y; [111] – вдоль пространственной диагонали куба).

Осн. элементы акустоэлектронных устройств, для изготовления к-рых используют А. м., – преобразователи электрич. энергии в акустическую и наоборот, а также звукопроводы. Для возбуждения и приема объемных волн используют пьезоэлектрич. преобразователи на основе монокристаллов кварца, $LiNbO_3$ и др.

Типичные А. м. для звукопроводов устройств, работающих на объемных волнах (т. наз. линий задержки), – монокристаллы NaCl и др. галогенидов щелочных металлов, кварца, гранатов, кварцевое стекло, а также спец. стекла, металлич. сплавы и др. материалы, характеризующиеся малым B. Для устройств, работающих на поверхностных акустич. волнах (полосовые фильтры, устройства акустич. памяти, корреляц. обработки и др.), используют пьезо-, сегнетоэлектрики и полупроводники. Св-ва основных А. м. для этих устройств приведены в табл. 3. Перспективные

лирование аспарагиновой к-ты или расщепление пиримидиновых оснований через дигидроурацил. Получают β-А. действием избытка NH_3 на акрилонитрил, акролеин или акриловую к-ту; взаимод. гипобромита щелочного металла с сукцинимидом. Применяют для приготовления буферных р-ров, синтеза пантотеновой к-ты и аналогов биологически активных пептидов. *В. В. Баев.*

АЛИЗАРИ́Н (1,2-дигидроксиантрахинон), мол. м. 240,20; красные кристаллы; т. пл. 289 °С, т. кип. 430 °С; практически не раств. в воде, умеренно раств. в этаноле, хорошо – в горячем метаноле, раств. в эфирах, бензоле, уксусной к-те, р-рах щелочей. Содержится в виде гликозида в корнях марены красильной (Rubia tinctorium), из к-рой добывался в глубокой древности и использовался как протравной краситель. В 1869 К. Гребе и К. Либерман впервые синтезировали А. из антрацена. В пром-сти А. получают щелочным плавлением 2-антрахинонсульфокислоты или 2-хлорантрахинона в присут. окислителя (KNO_3).



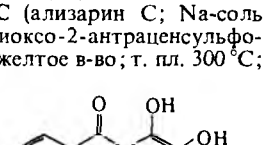
С солями многовалентных металлов А. образует нерастворимые интенсивно окрашенные соли, т. наз. лаки. На этом было основано применение его для прочного крашения и печатания тканей из натуральных волокон (хлопка, шерсти и шелка) по металлич. протраве, напр. алюминиевой – для получения красного цвета, хромовой – коричневого, железной – фиолетового. С 50-х гг. 20 в. в связи с бурным развитием пром-сти синтетич. красителей А. утратил свое значение как краситель для текстильных материалов из-за сложной технологии крашения. А. – промежут. продукт в произ-ве ряда др. красителей и лаков, употребляемых для приготовления художеств. и полиграфич. красок. А. – аналит. реагент для фотометрич. определения F^- и Al, а также качественного обнаружения последнего. *М. Г. Романова.*

АЛИЗАРИ́НОВОЕ МА́СЛО, касторовое масло, обработанное H_2SO_4 при т-ре ок. 30 °С и нейтрализованное щелочью или NH_3. При сульфировании в результате этерификации по гидроксильным группам рицинолевой и гидроксистеариновой к-т, а также присоединения H_2SO_4 по двойной связи рицинолевой к-ты (триглицериды этих к-т – основные компоненты касторового масла) образуются сульфаты. Под действием H_2SO_4 происходит также частичное или полное омыление триглицеридов до к-т, к-рые взаимод. между собой с образованием ди- и полирицинолевых к-т, циклич. соединений и др.

А. м. – смесь в-в, содержащая не менее 35% сульфатов и ок. 50% воды; прозрачная светло-коричневая жидкость. Анионное ПАВ. Высокоэффективный смачиватель, мягчитель и эмульгатор в текстильной пром-сти, эмульгатор в составе жирующих ср-в для мягчения кожи.

Лит.: Штюпель Г., Синтетические моющие и очищающие средства, пер. с нем., М., 1960, с. 61–241; Неволин Ф. В., Химия и технология синтетических моющих средств, 2 изд., М., 1971, с. 61–178; Поверхностно-активные вещества. Справочник, под ред. А. А. Абрамзонв, Г. М. Гаевого, Л., 1979.

АЛИЗАРИНОВЫЙ КРАСНЫЙ С (ализарин С; Na-соль 9,10-дигидро-3,4-дигидрокси-9,10-диоксо-2-антраценсульфокислоты), мол. м. 360,28; оранжево-желтое в-во; т. пл. 300 °С; раств. в воде, этаноле, не раств. в бензоле, бензине, хлороформе. В водных р-рах pK_a для А. к. и его однозарядного аниона соотв. 5,5 и 9,5; $\lambda_{макс}$ 423 нм. Получают сульфированием ализарина. А. к. – реагент для фотометрич. определения Al, Sc, Y и F^-. С Al он образует при pH 3,9–4,5 комплекс состава 1 : 2, максимум поглощения к-рого наблюдается при 500 нм; нижняя граница определяемых содержаний Al 0,04 мкг/мл. Определение Sc проводят при pH 3,5. При определении Y его комплекс с А. к. ($\lambda_{макс}$ 550 нм) предварительно экстрагируют из борно-аммиачного буферного р-ра при pH 3,5 бутанолом, изобутанолом или трибутилфосфатом. Определение F^- основано на его способности разрушать комплексы А. к. с Th, Zr, Ce при pH 2–4; нижняя граница определяемых содержаний 1 мкг/мл. А. к. – металлохромный индикатор при титровании ионов F^- солями Zr или Th при pH 2–3, а также кислотно-основной индикатор (переход окраски при pH 3,7–5,2 от желтой к розовой, при pH 10,0–12,0 от фиолетовой к желтой). *Т. В. Черныш ова.*



АЛИФАТИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ (от греч. áleiphar, род. падеж aléiphatos – масло, смола, жир) (соединения жирного ряда, алициклич. соединения), углеводороды и их производные, углеродные атомы к-рых связаны между собой в открытые неразветвленные или разветвленные цепи. Об алифатич. углеводородах см. *Насыщенные углеводороды, Олефины, Ацетилен*, о производных углеводородах – *Спирты, Амины, Карбоновые кислоты* и др.

Наименование А. с. по номенклатуре **ИЮПАК** строится на осиове названий углеводородов с добавлением префиксов и суффиксов, характеризующих число и природу заместителей, а также цифр, указывающих их положеиие, напр. 1,2-дихлорпропан, 2-метил-1-пентен, 3-гексанол. Положение функц. групп обозначают также терминами «первичный», «вторичиый» или «третичный» в зависимости от того, к какому (первичному, вторичному или третичному) атому углерода присоединена функц. группа. Первые 4–5 членов каждого гомологич. ряда (для к-т – большее число гомологов) носят обычно тривиальные, исторически сложившиеся названия, иапр. *пропилен, ацетон, масляный альдегид.*

Св-ва А. с. определяются как природой функц. групп, так и иаличием кратиых связей. Важнейшие р-ции насыщ. углеводородов: дегидрирование, приводящее к образованию олефинов, разрыв связей С—С (крекинг, гидрокрекииг, гидрогенолиз), каталитич. ароматизация, гомолитич. замещение атомов водорода на галоген, иитро- или сульфогруппу и др. Для олефинов характерны р-ции присоединеиия, в частности гидрирование, гидратация, галогенирование, гидрогалогенирование, полимеризация, теломеризация.

Присутствие функц. групп в А. с. влияет на св-ва ближайших связей С—Н и С—С вследствие *n*, σ-сопряжения в насыщ. углеводородах и *n*, π-сопряжеиия в олефинах, создает возможность образования внутри- и межмол. водородных связей. Индуктивные эффекты, вызванные функц. группами, оказывают большое влияние на реакц. способность А. с. К числу характерных хим. превращений соединений с функц. группами относятся отщепление, замещение, присоединение.

От А. с. возможеи переход к циклич. орг. соединениям. Большое практич. значение имеют каталитич. ароматизация насыщ. углеводородов, превращение в алициклич. соед. (действие Na на 1,3-дибромпропан, сухая перегонка Ca-солей двухосновных к-т) и гетероциклич. соед. (дегидратация диэтаноламина в морфолин, синтез пиридииа из глутарового альдегида и аммиака), получение ароматич. углеводородов из метанола.

Многие А. с. играют важную роль в биол. процессах. К таким соед. относятся, в частности, жиры, продукты их метаболизма, ми. аминокислоты, входящие в состав белков, углеводы. В эфирных маслах мн. растений содержатся сложные эфиры, альдегиды, спирты и другие А. с.

В природе обнаружены все осн. классы А. с. В большом кол-ве они содержатся в нефти, прир. газе, в небольших кол-вах – в гидросфере.

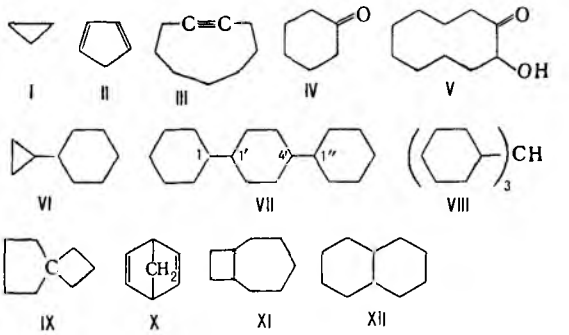
А. с. имеют чрезвычайно большое пром. значение. Насыщ. углеводороды – компоиенты бензинов, бытового газа, сырье для получения метанола, полимербензинов, СК, моющих ср-в и др. продуктов орг. синтеза. Олефины используют в осн. для получеиия полимеров, спиртов, ацетона, СК, ацетальдегида и др. На переработке разл. А. с. основано произ-во мн. орг. р-рителей (напр., диэтилового эфира, хлороформа, дихлорэтана), антифризов, душистых в-в и т. п.

Лит.: Терней А., Современная органическая химия, пер. с англ., т. 1–2, М., 1981. *М. И. Розенгарт.*

АЛИЦИКЛИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ (от греч. áleiphar, род. падеж aléiphatos – масло, смола, жир и kýklos – круг, кольцо) (*циклоалифатич. соединения*), содержат в молекулах один или неск. циклов, состоящих из атомов углерода (за исключением ароматич. соединений). По числу колец в молекуле различают моноциклич. соед. (1 кольцо) и *полициклические*, или *многоядерные* (2 кольца – бициклич., 3 – трициклич. и т. д.). По взаимному расположению колец многоядерные А. с. делят на: соединения с изолиров. циклами (ансамбли циклов), причем входящие в них циклы м. б. связаны непосредственно или разделяться одним либо неск. атомами; спирановые (имеют один общий атом С для двух циклов) – см. также *Спиросоединения*; конденсированные (2 общих атома С); мостиковые (3 и более). Разновидность мостиковых А. с. – каркасные, или полиэдрич., соед., представляющие собой жесткие пространств. структуры, напоминающие по форме разл. многогранники (см. также *Полиэдрические соединения*).

Моноциклич. А. с. по числу атомов в цикле делят на малые (3 или 4 атома), обычные (5–7) и макроциклы, подразделяемые в свою очередь на средние (8–12) и большие циклы (13 и более). Циклы могут содержать только простые связи (циклоалканы), простые и двойные связи – циклоалкены (1 двойная связь), циклоалкадиены (2 двойные связи) и т. д., средние и большие циклы – также тройные связи (циклоалкины). В молекулах А. с. могут присутствовать функц. группы, связанные с углеводородным циклом, напр. O (циклоалканоны), OH (циклоалканолы), COOH (циклоалканкарбоновые к-ты).

Номенклатура. Систематич. названия А. с. (в т. ч. и по номенклатуре ИЮПАК) образуют, прибавляя приставку «цикло» к названию соответствующего алифатич. соединения, содержащего такое же число атомов С. Примеры таких назв.: циклопропан (ф-ла I), циклопентадиен (II), циклононин (III), циклогексанон (IV), 2-гидроксициклодеканон (V).



За основу назв. полициклич. соединений с изолир. циклами выбирается наиб. цикл. Так, ансамбль из двух циклов ф-лы VI наз. циклопропилциклогексаном. В названиях ансамблей, состоящих из одинаковых циклов, непосредственно связанных между собой, используют приставки, соответствующие числу этих циклов, и цифры (локанты), указывающие их взаимное расположение, напр. 1,1′ : 4′,1″-терциклогексан (VII). Ансамбли, в к-рых циклы разделены атомом или группой атомов, называют как производные соответствующих алифатич. углеводородов, напр. трициклогексилметан (VIII).

В случае спиранов за основу выбирается назв. алифатич. углеводорода с тем же общим числом атомов С, перед к-рым ставятся приставка «спиро» и цифры (в квадратных скобках), указывающие число атомов в каждом из циклов, связанных со спироатомом, напр. спиро[4, 3]октан (IX). Для конденсированных и мостиковых А. с. основой названия также служит назв. алифатич. углеводорода, имеющего то же общее число атомов С, в приставке указывается число циклов и после слова «цикло» цифрами – число атомов С в каждом цикле между узловыми (общими для двух циклов) атомами, напр. бицикло[2,2,1]гептадиен (X), бицикло[5,2,0]нонан (XI). Названия полициклич. соед., включающих 6-членные циклы, часто производят от названий соответствующих ароматич. систем, напр. декагидронафталин, или декалин (XII). Для обозначения систем из трех и более циклов часто используют тривиальные названия, напр. *адамантан*.

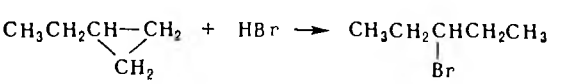
Распространение в природе. Осн. источник 5- и 6-членных А. с. в пром-сти – нефть. А. с. входят как структурные фрагменты в молекулы многих прир. соед., напр. 3-членные моноциклич. – в пиретрины, 5-членные – в простагландины, 6-членные – в терпены. 15- и 17-членные циклич. кетоны, обладающие мускусным запахом, содержатся в выделениях желез нек-рых животных. Полициклич. структуры широко представлены в нефти, а также содержатся в растительных и животных продуктах – терпенах, стероидах, гиббереллинах.

Свойства. Циклопропан и циклобутан – газы, остальные А. с. – жидкие или твердые в-ва. *Циклоалканы* имеют т-ры кипения на 10–20 °С выше, а плотность на ~ 20% больше, чем соответствующие *н*-алканы. Для напряженных А. с. с малыми и средними циклами (см. *Напряжение молекул*) характерны аномально высокие теплоты сгорания.

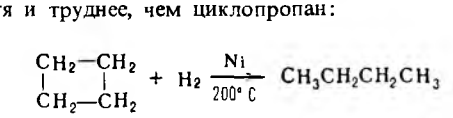
Специфич. особенности, зависящие от размера цикла, проявляются в ИК- и КР-спектрах. Частоты валентных колебаний С—Н для ненапряженных А. с. мало отличаются от соответствующих частот *н*-алканов, но они выше для напряженных А. с. Частоты деформац. колебаний С—Н и пульсационных колебаний кольца достаточно характеристичны и позволяют различать А. с. с разл. величиной цикла. Определенные особенности, связанные с размером цикла, могут проявляться и в частотах, соответствующих колебаниям заместителей и кратных связей.

Особое значение имеют стереохим. исследования А. с. В частности, работы по конформац. анализу 6-членных А. с. послужили основой для создания этого широко используемого метода. В зависимости от размера цикл, содержащий двойную связь, может существовать только в *цис*-конфигурации (3–7-членные циклы) или в *цис*- и *транс*-формах, причем у больших циклов более стабильны *транс*-изомеры. Для замещенных А. с. характерна также геом. изомерия, зависящая от взаимного расположения заместителей по отношению к кольцу. В полициклич. А. с., в частности в спиранах, встречаются особые виды оптич. изомерии при отсутствии асимметрич. атомов, обусловленные хиральностью молекулы в целом.

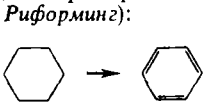
По хим. св-вам А. с. в целом аналогичны соответствующим алифатич. соединениям. Ряд особенностей связан с их циклич. природой. Так, напряженные 3-членные циклы легко разрываются при каталитич. гидрировании, действии галогенов, HBr или H_2SO_4, напр.:



Циклобутан устойчив к действию большинства перечисленных реагентов, но подвергается каталитич. гидрированию, хотя и труднее, чем циклопропан:



6-Членные А. с. дегидрируются в присут. катализаторов с образованием ароматич. соединений (эта р-ция происходит при ароматизации нефтепродуктов в пром-сти; см. *Риформинг*):

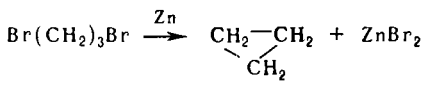


Многие функциональные замещенные А. с. легко претерпевают расширение или сужение цикла, напр. *Демьянова перегруппировку*. Для А. с.

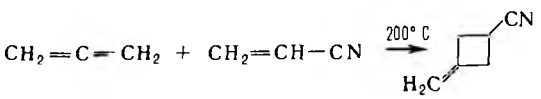
со средними циклами характерны особенности в физ. св-вах и специфич. р-ции, обусловленные взаимод. непосредственно не связанных, но сближенных в пространстве группировок, находящихся на противоположных сторонах цикла.

Ряд А.с. обладает физиол. активностью, напр. циклопропан – наркотич. ср-во, хаульмугровая и гиднокарповая к-ты, включающие циклопентеновое кольцо, обладают антилепрозной активностью, ряд производных адамантана – противовирусные ср-ва.

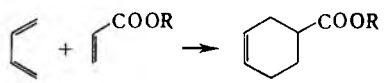
Синтез. А.с. можно получить: 1) из ациклич. предшественников; 2) из ароматич. или гетероциклич. соединений; 3) взаимными превращениями А.с. К первой группе методов относятся разл. способы циклизации α,ω-дизамещенных соединений, напр. *Дикмана реакция* (для синтеза А.с. с числом атомов в цикле 5 и более); действие Zn на α,ω-дигалогениды (р-ция используется для синтеза гл. обр 3- и 4-членных А.с):



Специфич. метод синтеза 3-членных циклов – присоединение карбенов по связи C=C. Для получения 4-членных циклов используется (2 + 2)-*циклоприсоединение*, напр:



Исключительно важен *диеновый синтез*, приводящий к 6-членным А.с, напр.:



Средние циклы синтезируют циклоолигомеризацией непредельных соед., обычно в присут. комплексных металлоорг. катализаторов. Так, циклотетрамеризацией ацетилена получают циклооктатетраен, циклодимеризацией и циклотримеризацией бутадиена – соотв. 1,5-циклооктадиен и 1,5,9-циклододекатриен.

Из методов второй группы наиб. значение имеет гидрирование ароматич. соед., приводящее к 6-членным А.с.

Среди многочисл. способов превращения А.с., помимо уже упоминавшейся перегруппировки Демьянова, можно отметить *Фаворского реакцию* и *Коупа перегруппировку*.

Лит Физер Л., Физер М., Органическая химия Углубленный курс, пер с англ., 2 изд., т 2, М., 1970, гл 15, Общая органическая химия, пер с англ., т 1, ч 2, М., 1981. *Л И Беленький*

АЛКАДИЕ́НЫ, то же, что *диеновые углеводороды*.

АЛКАЛИМЕ́ТРИЯ, см. *Кислотно-основное титрование*.

АЛКАЛО́ИДЫ (от позднелат. alcali – щёлочь и греч. éidos – вид), азотсодержащие орг. основания прир. (преим. растительного) происхождения. Помимо С, Н и N молекулы А. могут содержать атомы S, реже – Cl или Br. Обычно А. присваивают тривиальные названия, используя видовые или родовые названия алкалоидоносов с прибавлением суффикса «ин», напр. *атропин* (выделен из растения Atropa belladonna), *стрихнин* (выделен из Strychnos nux Vomica).

Наиб. принятая классификация А. основана на строении углеродно-азотного скелета молекулы (напр., *изохинолиновые алкалоиды, пептидные алкалоиды, пиридиновые алкалоиды, пуриновые алкалоиды, хиназолиновые алкалоиды, хинолиновые алкалоиды*). А. классифицируют также по филогенетич. признаку, объединяя в одну группу все соед., выделенные из растений одного рода (напр., *алкалоиды дафнифиллума, алкалоиды ипекакуаны, алкалоиды ликоподиума*). Иногда А. систематизируют по их биогенетич. предшественникам, различая группы А., в биосинтезе к-рых участвуют орнитин и пролин, лизин, феиилаланин, триптофан, антраниловая к-та и гистидин Однако такая классификация часто не позволяет однозначно отнести тот или иной А., особенно сложной структуры, к определенной группе.

Выделено неск. тысяч А. Содержание их в растениях невелико (0,001–2%), однако известны уникальные растения, в к-рых оио достигает 10–18% (напр., хинное дерево, листья табака, трахелантус). Часто А. локализуются лишь в определениых органах растения, напр. в листьях, семенах, клубнях, корнях, коре. Хим. структура и содержание А. в растении обычно сильно зависят от периода вегетации растения и места его произрастания. Многие А, особенно сложного строения (напр., *морфин, хинин*), специфичны для растений определенных родов и даже семейств, что широко используется для установления их филогенетич. родства.

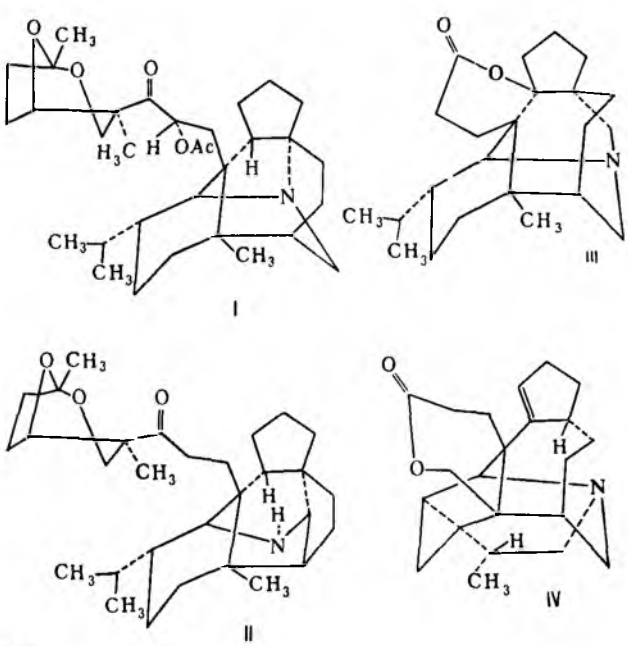
Большинство А.–гетероциклич. соединения. В растениях они существуют обычно в виде солей орг. к-т.

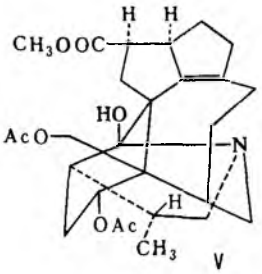
А. экстрагируют (обычно с помощью $CHCl_3$ или $ClCH_2CH_2Cl$) из предварительно смоченного щелочными агентами (NH_4OH, Na_2CO_3 и др.) растит. сырья либо непосредственно из этого сырья водным р-ром к-ты или спиртом, напр. метанолом, этанолом.

Структурное многообразие и относит. доступность А позволяют широко использовать их в кач-ве модельных соед. при изучении взаимосвязи структуры с физиол. активностью или физ.-хим. св-вами. Нек-рые А.–сильные яды (напр, стрихнин, *тубокурарин*). Многие А. обладают специфическим, зачастую уникальным физиол. действием и используются в медицине (напр., атропин, *кодеин, кофеин, папаверин, эфедрин*).

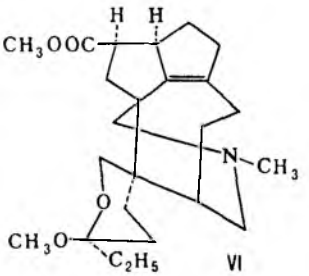
Лит Орехов А П, Химия алкалоидов, 2 изд, М, 1955, Юнусов С Ю, Алкалоиды Справочник, 3 изд. Таш, 1981, Boit H-G, Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960, B, 1961, Pelletier S W, Chemistry of the alkaloids, N Y, 1970 *М С Юнусов*

АЛКАЛО́ИДЫ ДАФНИФИ́ЛЛУМА, выделены из растений рода дафнифиллум (Daphniphyllum) семейства дафнифилловых. Включают ок. 30 представителей. Большинство содержит остаток 2-азабицикло[3.3.1]нонана. Различают 6 осн. типов: дафнифиллина (ф-ла I), секодафнифиллина (II), дафнилактона-А (III), дафнилактона-В (IV), юзуримина (V) и юзурина (VI). Иногда по числу углеродных атомов, входящих в углеродный скелет, А.д. делят на C_{30}- и C_{22}-алкалоиды. Первые – вероятные биогенетич. предше-





V



VI

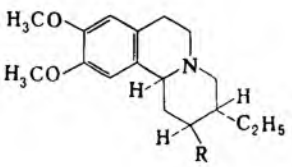
ственники вторых. В природе А. д. образуются из 6 остатков мевалоновой к-ты $HOOCCH_2C(CH_3)(OH)CH_2CH_2OH$ через соед., подобное скуалену.

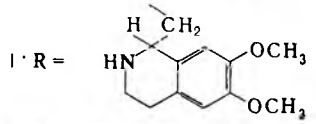
Большинство А. д. токсично. Юзуримин в небольших дозах действует как слабый депрессант, в больших дозах оказывает мышечно-расслабляющий и седативный эффекты.

Лит Yamamura S, Hirata Y., в кн Alkaloids, v 15, N Y, 1975, p 41–81

М С Юнусов

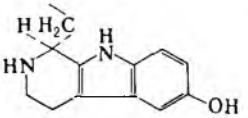
АЛКАЛО́ИДЫ ИПЕКАКУА́НЫ, выделены из растений родов психотрия (в т. ч. из ипекакуаны – Psychotria ipecacuanha) и погонопус (Pogonopus) семейства мареновых, а также из растений рода алангиум (Alangium) семейства алангиевых и рода кассинопсис (Cassinopsis) семейства икациновых. Включают ок. 20 представителей. Содержат в молекуле остаток тетрагидроизохинолиина, с которым связан др. гетероцикл. Наиб. изучены *эметин* (ф-ла I) и протоэметин (II). Для перхлората последнего т. пл. 193–195 °C, $[\alpha]_D$ – 11° (этанол). Известны также алкалоиды типа туболизина (III), гликоалкалоиды, напр. алангизид (IV) с т. разл. 187 °C, $[\alpha]_D$ – 105° (метанол) и хинолизидиновые



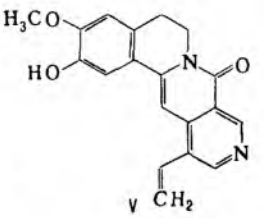


I · R =

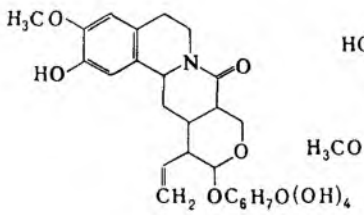
II · R = $-CH_2CHO$



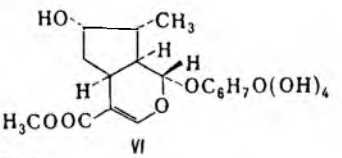
III · R =



V



IV



VI

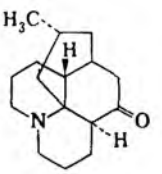
основания типа алангимарина (V; т. пл. 247 °C). Биогенетич. предшественники алкалоидов типа V – соединения типа IV.

Осуществлен полный синтез нек-рых А. и. В природе они образуются, вероятно, из гераниола, логанина (VI) и глицина H_2NCH_2COOH.

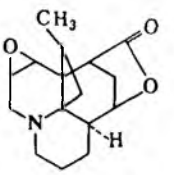
Лит Openshaw H T, в кн Chemistry of the alkaloids, N Y, 1970, p 85–115

М С Юнусов

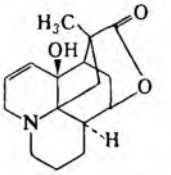
АЛКАЛО́ИДЫ ЛИКОПО́ДИУМА (алкалоиды плауна), выделены из растений рода плаун (Lycopodium) семейства плауновых. Включают ок. 100 представителей. Различают алкалоиды типа ликоподина (ф-ла I), аннотинина (II), аинотина (III), цернуина (IV), анноподина (V), ликопекурина (VI), серратинина (VII), луцидулина (VIII), ликодина (IX),



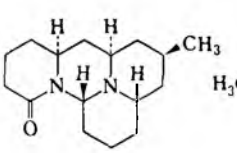
I



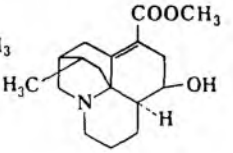
II



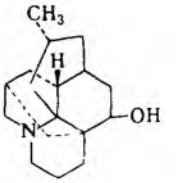
III



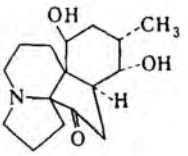
IV



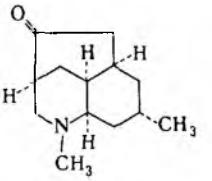
V



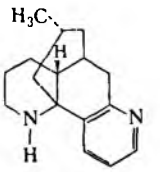
VI



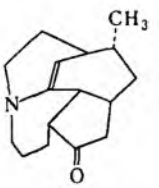
VII



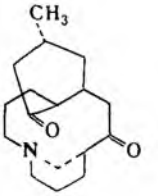
VIII



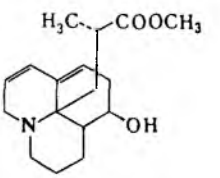
IX



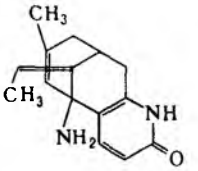
X



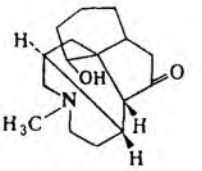
XI



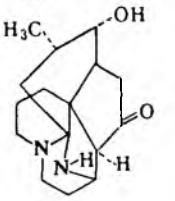
XII



XIII



XIV



XV

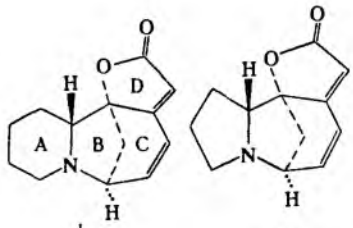
фавцеттидина (X), ликофлексина (XI), ликоннотина (XII), селагиина (XIII), паникулатина (XIV) и основания R (XV). Представители типов IV, IX, XIII и XV содержат по два атома азота в молекуле, представители остальных типов – по одному. При дегидрировании многие А. л. образуют метильные производные хинолина. А. л. выделяют в виде перхлоратов. Нек-рые А. л. получены синтетически. Наиб. распространены ликоподин с т. пл. 116 °C, $[\alpha]_D$ – 24° (этанол) и ликодолин (12-гидроксиликоподин) с т. пл. 180 °C, $[\alpha]_D$ – 121° (ацетон).

Среди А. л. обнаружены соед., повышающие артериальное давление, возбуждающие и сокращающие матку, возбуждающие центр дыхания и парализующие центр. и перифери. нервную систему. Однако из-за их высокой токсичности [для ликоподина, напр., $ЛД_{50}$ 27,58 мг/кг (мыши, внутривенно)] применение нашел только 5%-ный экстракт плауна-баранца (Lecopodium selago), оказывающий сильное рвотное действие, для лечения больных хронич. алкоголизмом.

Лит Mac Lean D B, в кн Alkaloids, v 10, N Y, 1968, p 305–82, Heathcock C H, Kleinman E F, Binkley E S, «J Am Chem Soc.», 1982, v 104, № 4, p 1054–68

АЛКАЛОИДЫ СЕКУРИНЕ́ГИ, выделены из растений рода секуринега (Securinega) и филантус (Phyllanthus) семейства молочайных. Насчитывают ок. 20 представителей. Молекулы А. с. содержат индолизидиновый или пирролизидиновый фрагменты Примерами служат соотв. секуринин (ф-ла I) и норсекуринин (II). Т-ра плавления последнего 36–37 °С, $[\alpha]_D$ −272° (этаиол). Алкалоиды типа II относительно неустойчивы и легко полимеризуются.

Многообразие А. с. обусловлено разл. пространств. расположением колец A, B, C и D, присутствием гидрокси- и метоксигрупп в кольцах A и C и частичным восстановлением двойных связей (при наличии заместителей в кольце C двойная связь отсутствует)



I II

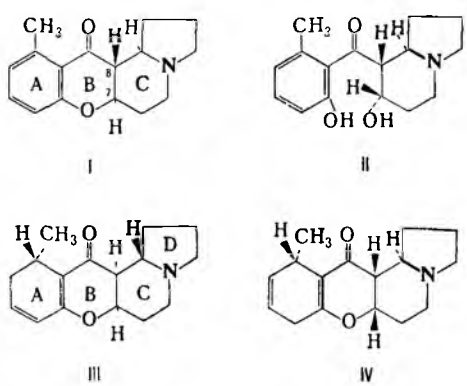
Среди А с. обнаружены соед., обладающие стимулирующим действием на центр. нервную систему, противоопухолевой активностью и ингибирующие ацетилхолинэстеразу.

Наиб изучен секуренин: т. пл. 142–143 °С, $[\alpha]_D$ −1042° (этанол), раств. в хлороформе, плохо – в воде, диэтиловом эфире, ацетоне. Выделяется из секуринеги полукустарниковой (Securinega suffruticosa); в сухом растит. сырье содержание алкалоида от 0,07 до 0,84% по массе. Секуринин – стимулятор центр. нервной системы, менее токсичный, чем стрихнин. Применяется в медицине (в виде нитрата) при перифериц. параличах, нервных и психич. заболеваниях и др.

Лит Snieckus V, в кн Alkaloids, v 14, N Y, 1973, p 425–506

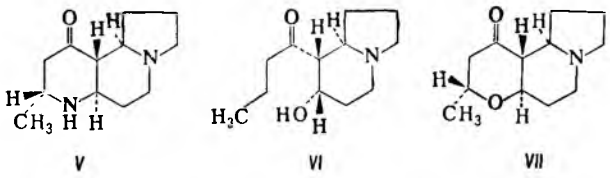
М С Юнусов

АЛКАЛО́ИДЫ ЭЛАОКА́РПУСА, выделены из нек-рых видов растений рода элаокарпус (Elaeocarpus) семейства элаокарповых, или маслиноплодных. Включают более 30 представителей В зависимости от структуры А. э. можно разделить на неск. групп: 1) ароматич. C_{16}-алкалоиды, содержащие в молекуле 4 или 3 цикла. Примерами могут служить соотв. элаокарпин (ф-ла I; т. пл. 81–82 °С) и изоэлаокарпицин (II) Эти алкалоиды обычно выделяют в виде рацемич. смеси (стереоизомеры различаются конфигурацией атома C^7) II легко переходит в I при нагр. в щелочной среде. 2) Диеноновые C_{16}-алкалоиды, содержащие

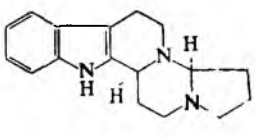


I II

III IV



V VI VII



VIII

в молекуле циклы элаокарпина с частично восстановленным ароматич. кольцом, напр. изоэлаокарпилин (III) и псевдоэпиизоэлаокарпилин (IV). Многообразие этой группы объясняется разл. пространств. расположением колец B, C и D. 3) C_{12}-Алкалоиды, содержащие скелет из 12 атомов С; подразделяются на элаоканидины (напр., элаокаиидин A; V) и элаоканины, имеющие соотв. 2 и 1 атом N. Последние могут содержать два (как элаоканин C; VI) или три (как элаоканин D; VII) сопряженных цикла.

Элаокапридин (VIII) – единств. индольный алкалоид, выделенный из растеиий рода элаокарпус.

Нек-рые А. э. синтезированы. Биосинтез C_{16}-алкалоидов осуществляется, вероятно, из орнитина $H_2NCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$ и C_{12}-поликетида $CH_3(COCH_2)_5CO$, а C_{12}-алкалоидов – из орнитина и C_8-поликетида.

Лит Johns S R, Lamberton J A, в кн Alkaloids, v 14, N Y, 1973, p 325–46

М С Юнусов

АЛКАНСУЛЬФОНА́ТЫ (алкилсульфонаты), техн. названиие соед. общей ф-лы RSO_3Na, где R – вторич. алкил C_{11}—C_{18}. А. – бледно-желтые кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Анионные ПАВ. С водой при коицеитрации А. 60% и выше образуют пасты; критич. концентрация мицеллообразования 0,03–0,1% по массе; γ 34 Н/м. Устойчивы к нагреванию до 150 °С.

Методы синтеза А.: 1) фотохим. сульфохлорирование смеси, содержащей не менее 98,5% парафинов C_{11}–C_{18}, выделяемых из керосииовой фракции нефти Р-цию осуществляют в каскадных реакторах при УФ-облучении ртутными лампами:

$$RH + Cl_2 + O_2 \xrightarrow{25\,^\circ C} RSO_2Cl + HCl + 284\ кДж/моль$$

$$RSO_2Cl + 2NaOH \xrightarrow{95\text{–}97\,^\circ C} RSO_3Na + NaCl + H_2O$$

Для предотвращения образования большого кол-ва дисульфонатов степень превращения парафинов не должна превышать 25–30%, содержание дисульфохлоридов – 20%. Полученные продукты отделяют от непрореагировавших парафинов, к-рые возвращают на сульфохлорирование, и упаривают до плава. Из него готовят 40 и 60%-ные р-ры А.: первые под назв. волгонат применяют в кач-ве эмульгаторов при сиитезе полимеров (ПВХ, хлоропреновый каучук и др.); вторые (сульфонат), содержащие до 20% дисульфонатов, – основа пастообразных и жидких моющих ср-в, текстильно-вспомогат. в-в при крашении тканей.

2) Фотохим. сульфоокисление парафинов смесью газов SO_2 и O_2:

$$RH + SO_2 + 1/2O_2 \xrightarrow{20\,^\circ C} RSO_2OH$$

$$RSO_2OH + NaOH \rightarrow RSO_3Na + H_2O$$

Р-цию проводят при УФ-облучении в реакторах при иепрерывном введеиии воды в реакц. зону для экстракции образующихся сульфокислот. Полученную смесь отделяют от непрореагировавших парафинов, иепрерывно возвращаемых в реактор. Низкая конверсия парафинов (ок. 1%)

обеспечивает низкое содержание побочных дисульфоиатов. Полученный этим способом А. (сульфоиат-SO), содержащий 60% А. и 7–8% дисульфонатов, эмульгатор при сиитезе полимеров.

Все А. малотоксичны; их биоразлагаемость ок. 100%.

Лит Поверхностно-активные вещества Справочник, под ред А А Абрамзона, Г М Гаевого, Л, 1979, Щукин Е Д, Гершенович А И, «Ж Всес хим об-ва им Д И Менделеева», 1980, т 25, № 5, с 573–80 *А И Гершенович*

АЛКАНФОСФОНАТЫ (алкилфосфоиаты), техи. название соед. общей ф-лы $RP(OR')(OM)$, где M – H, K, Na, NH_4, триметиламмоний, R – алкил или полиоксиэтиленалкил $C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_m$, в к-ром $n = 8–18$, $m = 2–8$, R′ – алкил, гидроксиалкил, галогеналкил. А. – вязкие жидкости, устойчивые до 150 °С. Анионные или неионогенные ПАВ. С водой образуют коллоидные р-ры. Устойчивы к гидролизу в широком диапазоне pH и т-р до 100 °С.

Получают А. окислит. фосфорилированием парафинов или карбоновых к-т под действием PCl_3 в присут. O_2, напр.:

$$RH + PCl_3 + O_2 \xrightarrow[-HCl,\ -POCl_3]{}$$

$$\rightarrow RP(O)Cl_2 \xrightarrow{H_2O} RP(O)(OH)_2 \rightarrow RP(O)(OM)_2$$

$$\rightarrow RP(O)Cl_2 \xrightarrow{R'OH} RP(O)(OR')Cl \rightarrow RP(O)(OR')(OM)$$

При мольиом соотношении $RH : PCl_3$, меньшем 4 : 1, образуются монофосфонаты, при избытке парафина – дифосфонаты; последние неустойчивы и образуют полифосфонаты.

В пром-сти используют: фостетрол-I – смесь соед. общей ф-лы $C[CH_2OP(O)R(OC_2H_4)_nOH]_4$, где $R = C_6H_{13} – C_8H_{17}$, $n = 1,2$; эстефат-383 – моноэтаноламиновая соль 2-этилгексилового эфира алкилфосфорной к-ты $C_nH_{2n+1}P(O)(OC_8H_{17})OH \cdot NH_2CH_2CH_2OH$, где $n = 10 – 16$.

А. обладают эффективной смачивающей способностью, моющим действием в холодной воде. Их применяют в кач-ве моющих ср-в, флотореагентов, антистатиков, антирезорбционных добавок при стирке, диспергаторов кальциевых мыл, флокулянтов, эмульгаторов при полимеризации акрилатов, комплексообразователей щел.-зем. и тяжелых металлов. Малотоксичны; ПДК в воде 0,8 мг/л.

Лит Фосфорсодержащие поверхностно-активные вещества, М, 1979 См также лит при ст *Алкансульфонаты* *А П Мороз*

АЛКАНЫ, то же, что *насыщенные углеводороды*.

АЛКЕНИЛИ́РОВАНИЕ, введение алкенильной группы в молекулу орг. соед. путем замещения атома Н. Расширительно А. называют замещение любого атома или группы атомов на алкенильную группу, например замещение галогена (алкенилдегалогеиирование) или HgX (алкенилдемеркурироваиие). В зависимости от того, при каком атоме происходит замещение Н, различают, например, С-, О- и N-А.

Наиб. распространеиы аллилироваиие – введение $RCH=CHCH_2-$ и винилироваиие – введение $RCH=CH-$. Об аллилировании см. *Аллильные соединения*.

Ароматич. соед. винилируют взаимод. олефинов с аренами, арилгалогенидами или арильными производными металлов (в осн. с арилртутью) в присут. соединения Pd^{2+} или фосфиновых комплексов Pd^0. Механизм р-ций:

$$\left.\begin{matrix} ArX + Pd^0 \\ ArHgX + Pd^{2+} \end{matrix}\right] \rightarrow [ArPdX] \xrightarrow[-Hg^{2+}]{RCH=CHR'}$$

$$\rightarrow ArRCCPdX \rightarrow ArCR=CH_2 + HPdX,$$

где X = H, Hal, $COOCH_3$ и др.

Винилирование металлоорг. соед. винилгалогенидами катализируется переходными металлами: литийорг. соед. – солями одновалентной Cu (протекает через образование промежут. комплексов – диалкилкупратов), магнийорг. соед. (реактивов Гриньяра) – фосфиновыми комплексами, Ni и Pd, металлоорг. соед., содержащие связь C=C, – комплексами Ni или Pd, иапр.:

$$2RLi + CuX \xrightarrow{LiH} R_2CuLi \xrightarrow{CH_2=CHBr} RCH=CH_2$$

$$RMgBr + CH_2=CHBr \xrightarrow{Ni(PPh_3)_4} RCH=CH_2$$

$$RCH=CHAlR'_2 + CH_2=CHBr \xrightarrow{Pd} \rightarrow RCH=CHCH=CH_2 + R'_2AlBr$$

Винилирование карбоиильных соед., сложных эфиров и ангидридов к-т, α-эпоксидов проводят с помощью виниллития или винилмагнийгалогенидов (реактивов Нормана), напр.:

$$>C=O + CH_2=CHMgX \rightarrow >COHCH=CH_2$$

$$CH_3—CH(O)—CH_2 + CH_2=CHMgX \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3CHOHCH_2CH=CH_2.$$

Осуществляют также присоединением электроф. или нуклеоф. агентов и металлоорг. соед. по кратной связи алкинов:

$$RC\equiv CH + HYR'_2 \rightarrow RCH=CHYR'_2,$$

где Y = B, Al, Zr, Si, Sn, Ge.

Лит Сейферт Д, Металлоорганические соединения с винильной группой, пер с англ, М., 1964, Trost B M, «Tetrahedron», 1977, v 33, № 20, p 2615–49, Kumada M, «Pure and Applied Chemistry», 1980, v 52, № 3, p 669–79, Kochi J K, Organometallic mechanisms and catalysis, N Y – [a o], 1978, ch 14

М Д Решетова

АЛКЕ́НЫ, то же, что *олефины*.

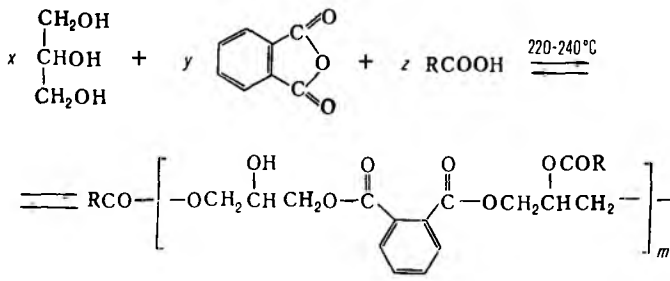
АЛКИДНЫЕ СМОЛЫ, продукты взаимод. многоосновных карбоновых к-т, многоатомных спиртов (полиолов) и одноосновных высших жирных к-т. Многоосновные к-ты используют для синтеза А. с. обычно в виде ангидридов, высшие жирные к-ты – в виде иидивидуальиых соед. или в составе растит. масел (полных сложных эфиров этих к-т и глицерина – триглицеридов). Наиб. распространенные А. с. получают из фталевого ангидрида и глицерина (глифталевые смолы), пеитаэритрита (пентафталевые смолы) или триметилолпропаиа, наз. также этриолом (этрифталевые смолы). А. с., в состав к-рых входят остатки к-т высыхающих или полувысыхающих масел (напр., льняного, тунгового, подсолнечного), наз. высыхающими; А. с., содержащие остатки к-т невысыхающих масел (напр., касторового), относят к невысыхающим. По кол-ву остатков к-т (жирности) А. с. подразделяют на сверхтощие (< 35%), тощие (35–45%), средние (46–55%), жирные (56–70%) и очень жирные (> 70%).

А. с – высоковязкие липкие продукты от светло-желтого до коричневого цвета; мол. м. 1500–5000. Тощие смолы раств. лишь в ароматич. углеводородах (толуоле, ксилоле, сольвенте), жирные – в алифатических (напр., уайт-спирите),

смолы средней жирности – в смесях ароматич. и алифатич. углеводородов.

Применяют А. с. в кач-ве пленкообразователей лакокрасочных материалов. Высыхающие смолы образуют покрытия в результате окислит.-полимеризац. процессов с участием ненасыщ. связей жирных к-т, невысыхающие – в результате улетучивания р-рителя или(и) поликонденсации, в к-рой участвуют функц. группы смолы и введениого в материал отвердителя.

Получение. Осн. р-ция при получении А. с. – конденсац. теломеризация (полиэтерификация), в к-рой высшая жирная к-та служит телогеном, напр.:



где R – алкил или алкенил, $m \geqslant 2$.

В пром-сти применяют два метода синтеза – жирнокислотный и алкоголизный. В первом случае исходят из своб. жирной к-ты, во втором из растит. масла, к-рое сначала подвергают алкоголизу полиолом, а затем образовавшиеся неполные эфиры вводят в р-цию с фталевым ангидридом. При синтезе А. с. на основе касторового масла (т. наз. резиловых смол) алкоголиз масла не требуется, т. к. в полиэтерификацию с ангидридом вступают группы ОН остатков рицинолевой к-ты.

Катализаторы алкоголиза – PbO, CaO, Na_2CO_3 и др., полиэтерификации – кислоты-реагенты; иногда дополнительно используют также минер. к-ты или их соли и др. Р-ция ускоряется и в присут. 1–2% малеинового ангидрида, к-рый образует аддукты Дильса – Альдера с жирными к-тами, содержащими сопряженные двойные связи, или присоединяется по метиленовым группам к-т с изолир. двойными связями. В последнем случае образуются трехосновные алкенилянтарные к-ты, повышающие среднюю функциональность системы, что ускоряет рост вязкости реакц. массы. Кроме того, малеиновый ангидрид, взаимодействуя с хромофорными группами масел и разрушая систему сопряжения в них, способствует получению более светлых А. с.

А. с. синтезируют в условиях, обеспечивающих получение продукта с кислотным числом в пределах 10–20, т. к. из-за присутствия в смоле большого числа свободных групп COOH может повышаться вязкость при хранении лакокрасочных материалов, содержащих пигменты осн. характера. Образование смолы с низким кислотным числом достигается введением в исходную реакц. смесь избытка полиола.

Синтезируют А. с. в осн. по периодич. схеме в реакторах с высокотемпературным обогревом. Распространены также полуиепрерывные схемы с применением реакторов большой единичной мощности (32 $м^3$ и более). Фталевый ангидрид применяют в виде гранул или расплава; в последнем случае м. б. автоматизирована его загрузка и снижена общая продолжительность процесса.

В произ-ве А. с. жирнокислотным методом все компоненты загружают одновременно; т-ра полиэтерификации 210–250 °С. Достоинства метода: одностадийность; возможность получения пентафталевых смол, не содержащих остатков глицерина; однородность А. с. и их светлая окраска, обусловленные сравнительно невысокими т-рами синтеза; высокая стабильность процесса. Недостаток: необходимость предварит. расщепления растит. масел, что сопровождается их потерями и требует применения спец. коррозионностойкой аппаратуры. В отечеств. пром-сти значительно шире применяют алкоголизный метод. Триглицерид реагирует с полиолом в расплаве при 240–260 °С до образования продукта, р-римого в этаноле. Недостатки метода: двустадийность; плохая воспроизводимость, связанная с побочными р-циями при алкоголизе и с потерями полиола на этой стадии; присутствие в пента- и глифталевых смолах остатков глицерина.

Для удаления воды, образующейся при полиэтерификации, используют блочный или азеотропный способ. В первом случае в реакторе создают небольшой вакуум и барботируют через реакц. массу N_2 или CO_2, во втором – вводят в реактор ксилол (2–3% от реакц. массы), образующий с водой азеотропную смесь, к-рую отгоняют, охлаждают и разделяют: ксилол с растворенными в нем орг. в-вами возвращают в реактор, а загрязненную воду удаляют. Преимущества азеотропного способа: меньшее кол-во сточных вод, значительно меньшие потери фталевого ангидрида, возможность получения более светлых А. с. Однако повыш. пожароопасность, более дорогое аппаратурное оформление и трудность регулирования работы азеотропной системы обусловливают широкое использование блочного способа.

Р-ры А. с. (алкидные лаки) получают в смесителях, куда смола поступает из реактора самотеком под слой предварительно налитого р-рителя. Лаки центрифугируют, фильтруют и иногда подвергают отстаиванию.

Способы модифицирования. Для этой цели применяют: 1) введение разл. сомономеров при синтезе смолы; 2) взаимод. готовых смол с модифицирующими в-вами; 3) смеше-

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА АЛКИДНЫХ СМОЛ И ОБРАЗУЕМЫХ ИМИ ПОКРЫТИЙ

Модификатор	Результаты модифицирования	
	положительные	отрицательные
Бензойная к-та и ее производные	Ускоряется сушка покрытий, повышаются их блеск, твердость, водостойкость	Ухудшается р-римость смолы в уайт-спирите, увеличивается расход полиолов
Ароматич. диизоцианаты	Ускоряется сушка покрытий, повышаются их водо- и износостойкость	Усложняется технология произ-ва смолы, повышается стоимость смолы, ухудшается светостойкость покрытий
Алкоксисилоксаны	Ускоряется сушка покрытий, повышаются их блеск, твердость, водо- и атмосферостойкость	Усложняется технология произ-ва смолы, повышается стоимость смолы
Низкомол. эпоксидные смолы	Ускоряется сушка покрытий, повышаются их адгезия, хим. стойкость	Повышается стоимость смолы, ухудшается светостойкость покрытий
Стирол	Ускоряется сушка покрытий, снижается стоимость смолы	Ухудшаются атмосферостойкость и мех. св-ва покрытий
Метакрилаты	Ускоряется сушка покрытий, повышаются их адгезия, твердость, блеск, атмосферостойкость	Ухудшается р-римость смолы в уайт-спирите
Нитраты целлюлозы	Ускоряется сушка покрытий, повышаются их блеск, твердость	Снижается содержание сухого остатка в лаке, ухудшаются атмосферостойкость и эластичность покрытий
Хлорированный ПВХ	Ускоряется сушка покрытий, повышаются их твердость и атмосферостойкость	Снижается содержание сухого остатка в лаке, ухудшается светостойкость покрытий
Меламино-формальд. смолы	Повышаются блеск, твердость, тепло-, атмосферо- и водостойкость покрытий	Повышается т-ра сушки покрытий

ние смол с др. пленкообразователями (см. табл.). На стадии синтеза смол до 30% жирных к-т заменяют бензойной к-той, к-тами канифоли, нафтеновыми к-тами и др. или вместо части фталевого ангидрида применяют диизоцианаты либо алкоксисилоксаны (синтез соотв. алкидно-уретановых, или уралкидных, и алкидно-силоксановых смол с участием групп ОН продукта алкоголиза или образующейся смолы). Готовые А. с. (гл. обр. на основе тунгового или дегидратированного касторового масла) сополимеризуют по двойным связям жирных к-т с метакрилатами или стиролом в р-ре в присут. радикальных инициаторов. Возможна также прививка стирола по двойным связям введенного в состав смолы малеинового ангидрида.

Модифицирование А. с. смешением с др. пленкообразователями (хлорированным ПВХ, нитратами целлюлозы и др.) наиб. просто и удобно, но применимо только в случае совместимости смолы с модификатором. В смесях А. с. с аминосмолами последние служат отвердителями; в случае отверждения при 80–130 °С вместо растит. масел м. б. использованы синтетич. жирные к-ты $C_{10}-C_{13}$ или $C_{10}-C_{16}$ нормального строения, а также насыщ. жирные к-ты с разветвлением у α-углеродного атома, синтезируемые теломеризацией алкенов в присут. иизших монокарбоновых к-т. Полноценный заменитель растит. масел при получении высыхающих А. с.– талловое масло.

Специфич. группа А. с.–водоразбавляемые смолы, своб. группы СООН к-рых нейтрализованы летучими аминами или NH_3. Помимо обычного сырья для их синтеза применяют тримеллитовый ангидрид и диолы, напр. неопентилгликоль. Мол. масса таких смол ниже, чем р-римых в орг. р-рителях, кислотное число 50–100, гидроксильное 150–200. См. также *Водоразбавляемые лакокрасочные материалы.*

Лакокрасочные материалы на основе алкидных смол. Алкидные лаки содержат 40–60% (по массе) нелетучих в-в; их плотн. 0,9–1,05 г/см³, η 200–500 мПа·с. В состав лаков могут входить др. пленкообразователи, а также отвердители, матирующие агенты и др. Лаки на основе высыхающих А. с. содержат сиккативы, напр. резинаты, нафтенаты, линолеаты, таллаты Co, Mn, Pb, Ca (0,01–0,24% металла от массы сухой смолы). Применяют алкидные лаки как связующие пигментир. материалов (эмалей, грунтовок), а также для получения прозрачных защитно-декоративных покрытий по дереву и металлу.

На основе смесей высыхающих и невысыхающих А. с. с мочевино-формальд. смолами получают лаки, отверждающиеся в присут. кислотного катализатора (H_2SO_4, HCl, HNO_3 и др.; 0,1–0,5% от массы смолы) при обычной т-ре. Такие лаки обладают огранич. жизнеспособностью (до 10 ч) и могут вызывать коррозию металлич. подложки. Лаки на основе невысыхающих А. с. в сочетании с частично бутанолизированными меламино-формальд. смолами служат связующими эмалей горячей сушки (80–130 °С, 10–30 мин).

В состав алкидных эмалей входят 20–100% (от массы смолы) пигментов и наполнителей; последние (барит, тальк, мел) используют как для экономии дефицитных белых пигментов, напр. TiO_2, так и для придания материалу нек-рых спец. св-в, напр. тиксотропии. Связующими грунтовок, содержащих пигменты, к-рые обеспечивают эффективную противокоррозионную защиту пов-сти (см. *Грунтовки*), служат лаки на основе глифталевых смол, синтезированных с применением высыхающих масел.

Покрытия с наилучшими защитными и декоративными св-вами образуются эмалями горячей сушки на основе смеси алкидной и меламино-формальд. смол, применяемыми для окраски легковых и грузовых автомобилей, приборов и др. металлич. изделий. Эмалями воздушной сушки на основе модифицир. А. с., напр. алкидно-стирольных, уралкидных, алкидно-силоксановых, окрашивают с.-х. технику, ср-ва городского транспорта, пентафталевыми эмалями – железнодорожные вагоны, предметы домашнего обихода и др.

Широкие возможности модифицирования А. с. и комплекс ценных св-в лакокрасочных материалов на их основе обусловливают высокий уд. вес этих смол (60–70%) в общем объеме произ-ва синтетич. пленкообразователей.

Лит.: Паттои Т. К., Технология алкидиых смол. Составление рецептур и расчеты, пер. с англ., М., 1970; Соломои Д. Г., Химия органических пленкообразователей, пер. с англ., М., 1971, с. 81–128; Энциклопедия полимеров, т. 1, М., 1972, с. 71–86; Сорокии М. Ф., Шодэ Л. Г., Кочиова З. А., Химия и технология пленкообразующих веществ, М., 1981, с. 125–49. *Л. А. Добровинский.*

АЛКИ́Л (алкильная группа), Alk, общее назв. одновалентных остатков насыщенных алифатич. углеводородов, напр. CH_3–метил, C_2H_5–этил, $CH_3(CH_2)_2$–пропил, $(CH_3)_2CH$–изопропил, $CH_3(CH_2)_3$–бутил, $(CH_3)_2CHCH_2$–изобутил, $(CH_3)_3C$–*трет*-бутил.

N-АЛКИЛАНИЛИ́НЫ (N-алкиламинобензолы), соединения общей ф-лы C_6H_5NRR', где R–H или алкил, R'–алкил. Бесцв. жидкости (см. табл.) с резким характериым запахом, темнеющие на свету и воздухе; практически не раств. в воде, хорошо раств. в орг. р-рителях. А.–несколько более

СВОЙСТВА N-АЛКИЛАНИЛИНОВ

Соединение	Мол. м.	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	pK_a	Т. всп., °С
N-Метиланилин* $C_6H_5NHCH_3$	107,15	195	0,989	1,5714	4,82	77
N-Этиланилин** $C_6H_5NHC_2H_5$	121,18	206	0,963	1,5559	5,68	92
N-Пропиланилин $C_6H_5NHC_3H_7$	135,20	222	0,9426	1,5417	5,04	—
N-Бутиланилин $C_6H_5NHC_4H_9$	149,24	237–238	0,9305	1,5334	4,95	110
N-*втор*-Бутиланилин $C_6H_5NHCH(CH_3)C_2H_5$	149,24	225	0,940	1,5318 (26 °С)	—	—
N-*трет*-Бутиланилин $C_6H_5NHC(CH_3)_3$	149,24	214–216 (753 ммрт. ст.)	—	—	7,10	—
N,N-Диметиланилин*** $C_6H_5N(CH_3)_2$	121,26	194	0,956	1,5582	5,06	75
N,N-Диэтиланилин $C_6H_5N(C_2H_5)_2$	149,29	217	0,935	1,5413	6,61	88
N,N-Дипропиланилин $C_6H_5N(C_3H_7)_2$	177,32	240–243	0,9104	1,5287	5,68	—
N,N-Дибутиланилин $C_6H_5N(C_4H_9)_2$	205,35	269–270	0,9058	1,5192	—	—

* ε 5,9039 (25 °С); μ $5{,}48\cdot10^{-30}$ Кл·м (бензол, 20 °С). ** μ $5{,}62\cdot10^{-30}$ Кл·м (бензол, 20 °С). *** ε 4,82 (25 °С); μ $5{,}26\cdot10^{-30}$ Кл·м (бензол, 20 °С).

сильные основания, чем *анилин*. С минер. к-тами, подобно анилину, образуют р-римые в воде соли, напр. гидрохлорид N-метиланилина $C_6H_5\overset{+}{N}H_2(CH_3)Cl^-$. При сульфировании серной к-той (180–190 °С) сульфогруппа направляется в *мета-* и *пара*-положения, при галогенировании атом галогена–в *пара-* и *орто*-положения. Нитрованием избытком HNO_3 в H_2SO_4 N-метил- или N,N-диметиланилиина получают N-метил-N,2,4,6-тетранитроанилин – взрывчатое в-во *тетрил*. С солями диазония А. образуют *азокрасители*.

Монозамещенные А. легко ацилируются по атому N. При 250–300 °С (кат.–соли Zn, Co, Cd, HBr или алюмосиликат) в токе азота изомеризуются в 4-алкилаиилины, действием алкилгалогенидов превращ. в смешаиные N,N-диалкиланилины. N-Метиланилин при 500–560 °С превращ. в бензонитрил $C_6H_5C{\equiv}N$. С HNO_2 моиозамещеиные А. образуют N-нитрозозамещенные, дизамещенные – 4-нитрозо-N,N-диалкиланилины, к-рые водным р-ром NaOH в вакууме расщепляются на алифатич. вторичный амин и 4-нитрозофенолят Na. N,N-Диметиланилин при взаимод. с $COCl_2$ дает кетон Михлера $[n\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4]_2CO$.

В пром-сти смесь моно- и дизамещенных А. получают алкилированием анилина спиртами в жидкой фазе (170–280 °С, давл. до 10 МПа; кат.–минер. к-ты, обычно HCl, H_2SO_4, H_3PO_4; Ni) или в паровой фазе (300–350 °С; кат.–Al_2O_3, $Al_2O_3\cdot Fe_2O_3$, алюмосиликаты, соли Ru), а также алкилированием алкилгалогенидами в жидкой фазе (180–250 °С, давл. до 4 МПа). Состав смеси регулируют соотношением кол-в анилина и алкилирующего агента. Смесь разделяют: 1) ректификацией в вакууме; при этом дизамещенные очищают от примесей монозамещенных и анилина

связыванием последних HCOOH или фталевым аигидридом; 2) азеотропной ректификацией с этилеигликолем.

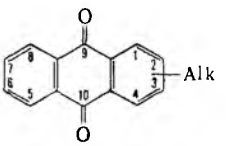
N-*Изопропиланилин* и N-*втор*-бутиланилии получают в пром-сти восстановит. алкилированием нитробензола или анилина соотв. ацетоном или метилэтилкетоиом при 100–120 °C (кат.– Pt или Pd).

А.– промежут. продукты в произ-ве ВВ, азокрасителей, ди- и трифеиилметановых красителей, а также С-алкилаиилинов (моиозамещенные А.) и алифатич. вторичиых амиов (дизамещенные). Кроме того, N-этилаиилин применяется в синтезе ускорителей вулканизации и инсектицидов. N,N-Диметиланилин – ускоритель отверждения полиэфирных смол, промежут. продукт в произ-ве красителей – фиолетового кристаллического и малахитового зеленого.

А. вызывают превращ. гемоглобина в метгемоглобин; ПДК N-метиланилина 3 мг/м^3, N,N-диметиланилина 0,2 мг/м^3.

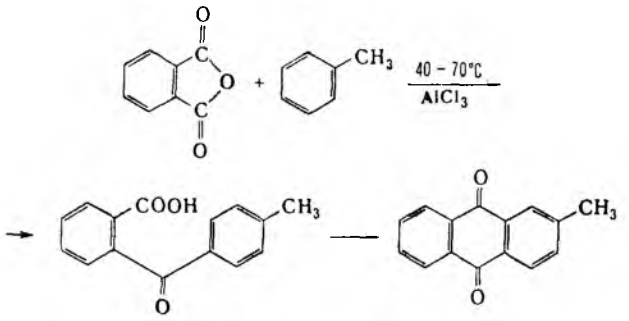
О С-алкиланилинах см., напр., *Толуидины*, *Ксилидины*, *Мезидин*. *Н. Б. Карпова.*

АЛКИЛАНТРАХИНО́НЫ. Наиб. практич. значение имеют 2-алкилантрахиноны (см. табл.) – обычно светло-желтые кристаллы; не раств. в воде, раств. в горячем спирте, бензоле, хлороформе, ДМФА, конц. H_2SO_4 (с желтым окрашиванием). Р-римость 2-А. в орг. р-рителях значительно возрастает с увеличением цепи алкильного заместителя. В УФ-спектре 1- и 2-А. имеют максимумы в области 320–335 нм (гексан).

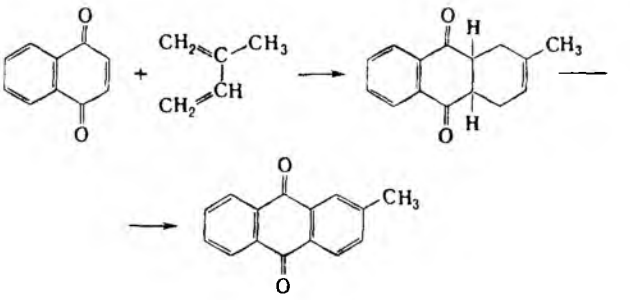


При нитровании 2-А. нитрогруппа вступает гл. обр. в положение 1, причем с удлинением алкильной цепи выход продуктов нитрования уменьшается из-за окисления. Так, из 2-метилантрахинона получают 1-нитро-2-метилантрахинон (примесь – 3-нитро-2-метилантрахинон), используемый в произ-ве 1-амино-2-метилантрахинона, 1-нитро- и 1-амино-2-антрахинонкарбоновых к-т – промежут. продуктов при синтезе дисперсных, кубовых и кислотных красителей; при хлорировании Cl_2 или сульфурилхлоридом образуется 1-хлор-2-метилантрахинон – промежут. продукт при синтезе кубовых красителей; при окислении CrO_3 в конц. H_2SO_4 при 70 °C – 2-антрахинонкарбоновая к-та, при восстановлении Zn-пылью в аммиачном р-ре – 2-метилантрацен; при конденсации с глицерином в присут. H_2SO_4 – 4-метилбензантрон. 1-Метилантрахинон при окислении MnO_2 в 85%-ной H_2SO_4 при 50 °C превращ. в 1-формилантрахинон, а при взаимод. с HNO_3 при 160 °C – в 1-антрахинонкарбоновую к-ту.

В пром-сти 2-А. получают гл. обр. конденсацией фталевого ангидрида с алкилбеизолом, напр.:



Др. способ – диеновый синтез из нафтохинона и 2-алкилбутадиеиа (для сиитеза 2-метилантрахинона используют изопреи; см. схему) с послед. окислением продукта присоединения:



СВОЙСТВА 2-АЛКИЛАНТРАХИНОНОВ

Алкил	Мол. м.	Т. пл., °C
CH_3	222,23	175–176 (возгоняется)
C_2H_5	234,26	108
C_3H_7	246,29	98–99
$CH(CH_3)_2$	258,32	44–45
C_4H_9	270,35	90
$C(CH_3)_3$	270,35	105

1-Метилантрахинон получают препаративио: дегалогенированием 1-метил-4-хлорантрахинона при кипячении в нитробензоле в присут. ацетата К и медного порошка; окислением 1-метилантрацена CrO_3 в CH_3COOH; конденсацией 3-метилфталевого ангидрида с бензолом (кат.– $AlCl_3$) с послед. циклизацией смеси беизоилтолуиловых к-т в среде H_2SO_4.

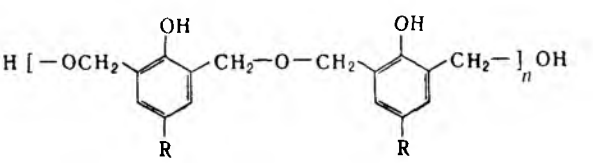
2-А. (Alk = C_2 – C_5) используют также в произ-ве пероксида водорода.

Лит.: Горелик М. В., Химия антрахинонов и их производных, М., 1983; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 2, N. Y.– [a. o.], 1978, p. 708. *С. И. Попов.*

АЛКИЛ(АРИЛ)ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГИ́ДНЫЕ СМОЛЫ (маслорастворимые смолы, стопроцентные смолы), термопластичные или термореактивные олигомерные продукты поликонденсации моноалкил- или моноарилфенолов (иногда их смесей) с формальдегидом. Наиб. широко используют *п-трет*-бутил-, *п*-амил-, *п*-октил-, *п*-фенил- и *п*-кумилфеиолы. Макромолекулы олигомеров имеют линейное строение.

А.-ф. с.– твердые светло-желтые или коричиевые продукты; мол. м. 800–1000; т. пл. 55–135 °C; плотн. 1,00–1,12 г/см^3; хорошо раств. в углеводородах (иногда выпускаются в виде р-ров в ксилоле), сложных эфирах, высших спиртах. Благодаря присутствию заместителя в фенольном ядре совместимы с растит. маслами, алкидными и прир. смолами, НК и СК.

Синтез А.-ф. с. осуществляют в кислой или щелочной среде в течеиие неск. часов при 60–80 °C. Полученные продукты после их нейтрализации и удаления образующихся солей обезвоживают и подвергают термообработке при 100–130 °C. В щелочной среде и при избытке формальдегида образуются резольные, или термореактивные, олигомеры с концевыми метилольными группами (см. ф-лу), в кислой среде и при избытке фенола – новолачные, или термопластичные, с концевыми гидроксильными (фенольными) группами.



А.-ф. с. используют как пленкообразователи лакокрасочных материалов (грунтовок, красок, в т. ч. полиграфических, и др.) и как основу клеевых композиций. Применяют для этих целей гл. обр. резольные смолы, в т. ч. модифицированные маслами, алкидными смолами, канифолью или ее эфирами. В лакокрасочной пром-сти особенно важны продукты модифицирования высыхающими растит. маслами, получаемые нагреванием смолы и масла в течение неск. часов при 180–250 °С. Процесс сопровождается дегидратацией метилольного компонента, присоединением продукта дегидратации к ненасыщ. связям триглицерида по р-ции Дильса–Альдера, а также рядом др. р-ций. На основе таких пленкообразователей получают покрытия, высыхающие при обычных т-рах, обладающие высокими твердостью и эластичностью, а также хорошей адгезией, водостойкостью, устойчивостью к действию орг. р-рителей. А.-ф. с. и продукты их модифицирования стабильны при хранении.

Мировое произ-во А.-ф. с. десятки тыс. т/год (1983).

Лит Мещерякова З М, Остроумова Л Е, «Хим наука и пром-сть», 1959, т 4, № 3, с 346–50, Бахман А, Мюллер К, Фенопласты, пер с нем, М, 1978, с 12, 185–86, Сорокин М Ф, Шодэ Л Г, Кочнова З А, Химия и технология пленкообразующих веществ, М, 1981, с 182–86, Кноп А, Шейб В, Фенольные смолы и материалы на их основе, пер с англ, М, 1983, Martin R W, The chemistry of phenolic resins, N Y–L, 1956, p 26, 51, 203–41

З М Мещерякова

АЛКИЛА́Т (алкилбензин), смесь насыщ. углеводородов изостроения, получаемая алкилированием парафинов (гл. обр. изобутана) олефинами, в осн. техн. бутиленами, реже – пропиленами (обычно используют соответствующие фракции газов крекинга или пиролиза нефтяного сырья). Катализаторами служат 96–100%-ная H_2SO_4, плавиковая к-та и др. При алкилировании изобутана бутенами образуется смесь изооктанов:

$$CH_3CH(CH_3)_2 + CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} \rightarrow CH_3C(CH_3)_2CH(CH_3)CH_2CH_3$$

$$CH_3CH(CH_3)_2 + (CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4} \rightarrow CH_3C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)_2$$

Процесс проводят при 0–10 °С (кат.– H_2SO_4) или 25–30 °С (кат.– HF), давл 0,3–1,2 МПа; соотношение изобутан : олефин составляет (6–7) : 1, объемное соотношение катализатор : углеводороды – 1 : 1; объемная скорость подачи сырья 0,3 $ч^{-1}$; продолжительность контактирования 20–30 мин (H_2SO_4) или 5–10 мин (HF). Расход на 1 т А.: H_2SO_4 – 60–100 кг, HF – 1 кг. Принципиальная технол. схема получения А.: осушка и очистка олефина от серы; смешение изобутана с олефином; алкилирование в реакторе; отделение продуктов р-ции от катализатора в отстойнике; водная или щелочная промывка углеводородной смеси с послед. ее ректификацией, в результате к-рой выделяют алкилат, не вступивший в р-цию изобутан и олефиновую фракцию.

Характеристики А.: октановое число не менее 90–91,5, сортность (показатель детонационной стойкости моторных топлив) с добавкой 2,7 г/кг тетраэтилсвинца не менее 130–140, начало кипения не ниже 40 °С, конец кипения не выше 180 °С, плотн. 0,698–0,715 г/$см^3$, давление насыщ. паров не более 46,5 кПа, кислотное число не более 0,35, иодное число не более 0,3–0,5, содержание S не более 0,015–0,025%.

А применяют для повышения детонац. стойкости бензинов. Значение А. возрастает в связи с ограничением содержания свинцовых антидетонаторов в автомобильных бензинах.

Лит Товарные нефтепродукты Свойства и применение Справочник, под ред В М Школьникова, 2 изд, М, 1978, с 18–19, Смидович Е В, Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов, 3 изд, М, 1980, с 287–303, Гуреев А А, Жоров Ю М, Смидович Е В, Производство высокооктановых бензинов, М, 1981, с 80–86, Алкилирование Исследования и промышленное оформление процесса, пер с англ, М, 1982.

В Г. Спиркин.

АЛКИЛБЕНЗО́Л, техн. название смеси гомологов бензола, гл. обр. изопропилбензола и бутилбензолов, получаемой алкилированием бензола олефинами C_3–C_4 (обычно используют фракции газов крекинга или пиролиза нефтяного сырья). Катализаторами служат H_2SO_4, H_3PO_4, $AlCl_3$, BF_3, цеолиты и др.

При жидкофазном (кат.– $AlCl_3$) или парофазном (H_3PO_4 на кизельгуре) алкилировании пропиленом образуется смесь углеводородов, содержащая в осн. изопропилбензол, а также этилбензол, пропилбензол, толуол, ксилолы и др. Условия проведения жидкофазного и парофазного процессов соотв: т-ра 70–90 и 150–250 °С, давл 0,1–0,5 и 1,5–2,5 МПа, молярное соотношение бензол : пропилен – 2,5 : 1 и 4 : 1, объемная скорость подачи сырья до 1,5 и 0,5–2,0 $ч^{-1}$. В обоих случаях расход на 1 т А.: бензола 670–700 кг, пропилена 380–390 кг, катализатора 6–20 кг. Принципиальная технол. схема получения А.: осушка бензола и олефинов и их смешение; алкилирование в реакторе; отделение продуктов р-ции от катализатора в отстойнике; водная или щелочная промывка углеводородной смеси с послед. ректификацией на А, бензол, не вступивший в р-цию, и олефиновую фракцию.

Характеристики А.: октановое число 98, начало кипения не ниже 105 °С, конец кипения не выше 180 °С, кислотное число не более 1, иодное число не более 10, содержание S не более 0,02%; обладает высокой приемистостью к ТЭС.

А. применяют для повышения детонац. стойкости бензинов.

Лит см при ст *Алкилат*

В Г Спиркин

АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНА́ТЫ, соед. общей ф-лы $(RC_6H_4SO_3)_nM$. Наиб. важны А. с R = C_8 – C_{18}, M = Na, K, NH_4, Ca, триэтиламмоний, n = 1–2. К А. отиосят также соед., у к-рых R = C_1–C_3–т. наз. *гидротропы*. А. раств. в воде (за исключением Ca-солей), этаноле, не раств. в углеводородах; Ca-соли раств. в спиртах, углеводородах. Аиионные ПАВ. В воде образуют коллоидные р-ры; критич. концентрация мицеллообразования 0,03–0,1% по массе, γ 32–35 Н/м.

А. получают гл. обр. из смеси *н*-парафинов по схеме

$$RH + Cl_2 \rightarrow RCl + HCl$$

$$C_6H_6 + RCl \rightarrow RC_6H_5 + HCl$$

$$RC_6H_5 + SO_3 \rightarrow RC_6H_4SO_3H$$

$$RC_6H_4SO_3H + MOH \rightarrow RC_6H_4SO_3M$$

Хлорирование осуществляют при 100–120 °С. Во избежание образования больших кол-в ди- и полихлоридов р-цию заканчивают при 30%-ной конверсии парафина. Алкилирование бензола хлорпарафинами проводят по Фриделю–Крафтсу при 50–60 °С и молярном соотношении хлорпарафин : бензол, равном 1 : (6–7). Катализаторы – комплексные соед. ароматич. углеводородов с $AlCl_3$, образующиеся в зоне р-ции. Получающиеся смеси моно- и диалкилбензолов фракционируют. Сульфируют моноалкилбензол олеумом, парами SO_3, разбавленными сухим воздухом или р-ром SO_2 в жидком SO_3. Для лучшего отделения непрореагировавших *н*-парафинов используют гидротропы.

А. могут быть также получены алкилированием бензола олефинами нормального строения в присут. $AlCl_3$ с послед. сульфированием и нейтрализацией продуктов; использование разветвленных олефинов, иапр. тетрамера пропилена, ограничено вследствие недостаточной биоразлагаемости образующегося продукта.

А. выпускают под назв.: сульфонол-40–40%-ный водный р-р на основе парафинов $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$, n = = 10–14; $ЛД_{50}$ 2 г/кг (мыши, перорально), ПДК в воде 0,4 мг/л; сульфонол НП-3–Na-соль, полученная из олефинов, с мол м. 340–350, содержит 30% А.; ПДК в воде 0,1 мг/л; кальциевая соль $(RC_6H_4SO_3)_2Ca$ – 50%-ный р-р в изобутаноле; А. триэтаноламина-

$C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3HN(C_2H_4OH)_3$, где $n = 10–14$ – соль триэтаноламина, содержит 40%А.; сульфонол НП-1 – Na-соль, полученная на основе тетрамера пропилена, содержит 50% А. Сульфонол-40 и сульфонол НП-3 малотоксичны; их биоразлагаемость ок. 92%. Сульфонол НП-1 к сбросу в водоемы не допускается; биоразлагаемость 30–40%.

Лит. см. при ст. *Алкансульфонаты.* *А. И. Гершенович.*

АЛКИЛГАЛОГЕНИ́ДЫ, орг. соединения, в к-рых алкильный остаток связан с атомом галогена. См. *Галогенозамещенные углеводородов.*

АЛКИЛИ́РОВАНИЕ, введение алкильной (в т. ч. аралкильной) группы в молекулу орг. соед., а также получение алкильных производных хим. элементов. В зависимости от того, к какому атому присоединяется алкильная группа, различают С-, О-, N- и S-А. и др.

Наиб. часто в кач-ве алкилирующих агентов используют алкилгалогениды, алкены, эпоксисоединения, спирты, реже – альдегиды, кетоны, эфиры, сульфиды, диазоалканы. Катализаторы А. – минеральные (H_2SO_4, HF, H_3PO_4) и апротонные ($AlCl_3$, BF_3, $ZnCl_2$ и др.) к-ты, а также цеолиты и алюмосиликаты.

А. изопарафиновых и ароматич. углеводородов проводят: в жидкой фазе в инертном р-рителе при т-рах до 100 °С и давлении, необходимом для поддержания жидкофазного состояния; в паровой фазе с применением гетерог. катализаторов при 200–350 °С и давл. 0,3–3,5 МПа. Например, А. триметилметана бутеном осуществляют в жидкой фазе при 0–10 °С (кат. – H_2SO_4) или – 10 °С (HF), А. бензола этиленом – в жидкой фазе при 90–100 °С ($AlCl_3$) или паровой фазе при 250 °С и давл. 3,5 МПа (BF_3), А. бензола пропиленом – в жидкой фазе при 50 °С и давл. 0,7 МПа (HF) или паровой фазе при 300 °С и давл. 0,3–1,0 МПа (H_3PO_4/SiO_2).

О-А. проводят при т-рах не выше 100 С в воде или орг. р-рителях, напр.:

$$2,4\text{-}Cl_2C_6H_3ONa + ClCH_2COONa \xrightarrow[\text{Вода}]{80–100\ ^\circ C} 2,4\text{-}Cl_2C_6H_3OCH_2COONa$$

$$C_2H_5COOH + CH_2N_2 \rightarrow C_2H_5COOCH_3 + N_2$$

N-А. аминов спиртами осуществляют в газовой фазе в присут. кислотных кат. при 200–300 °С, напр.:

$$C_6H_5NH_2 + 2CH_3OH \xrightarrow[H_2SO_4]{200\ ^\circ C,\ 0{,}3\text{МПа}} C_6H_5N(CH_3)_2$$

Получение алкильных производных металлов проводят в присут. меди, напр.:

$$2CH_3Cl + Si \xrightarrow[260–280\ ^\circ C]{Cu} (CH_3)_2SiCl_2$$

А. углеводородов сопровождается полиалкилированием, изомеризацией и полимеризацией. Так, при этилировании бензола по р-ции Фриделя – Крафтса, кроме этилбензола, образуются ди- и полиэтилбензолы. Полиалкилирование объясняется лучшей р-римостью в образующемся каталитич. комплексе алкилатов по сравнению с исходным в-вом. При использовании в кач-ве р-рителя нитрометана идет преимуществ. образование моноалкилпроизводных. Для увеличения выхода моноалкилпроизводных уменьшают мольное соотношение олефин : бензол, а также проводят рециркуляцию полиалкилпроизводных, в результате к-рой идет их деалкилирование.

Механизм А. наиб. подробно изучен на примере С- и О-А. Р-ции с участием алкилгалогенидов, спиртов, сложных эфиров протекают след. образом:

$$Alk{-}X + AlCl_3 \rightleftarrows Alk^+[AlCl_3X]^-$$

$$Alk^+[AlCl_3X]^- \overset{ArH}{\rightleftarrows} \left[Ar\begin{matrix}H\\Alk\end{matrix}\right]^+[AlCl_3X]^- \rightarrow$$

$$\rightarrow Ar{-}Alk + H^+ + [AlCl_3X]^-$$

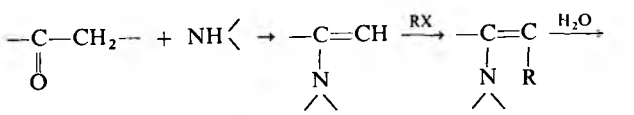
$$H^+ + [AlCl_3X]^- \rightleftarrows AlCl_3 + HX$$

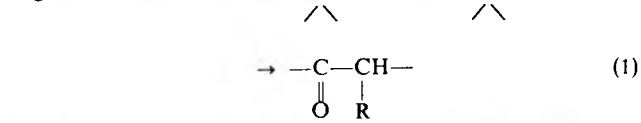
Поскольку третичные алкилгалогениды ионизируются легче всего, вторичные – труднее, а первичные практически не ионизируются, вероятность образования соответствующих карбкатионов уменьшается в том же ряду. Такое же влияние строения алкилирующего агента отмечено при О-А., крое в целом протекает как нуклеоф. замещение у насыщ. атома углерода:

$$\left.\begin{aligned} Alk{-}X &\xrightarrow{\text{медленно}} Alk^+ + X^- \\ Alk^+ + RO^- &\xrightarrow{\text{быстро}} R{-}OAlk \end{aligned}\right\} \quad S_N1$$

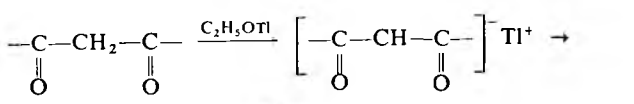
$$RO^- + Alk{-}X \rightarrow R{-}OAlk + X^- \qquad S_N2$$

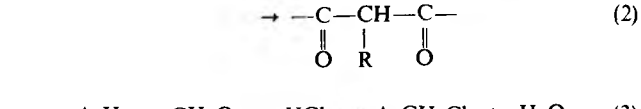
Помимо приведенных выше р-ций, А. применяют в лаб. практике для получения алкильных производных карбонильных соед. (1 – р-ция Сторка), β-дикарбонильных соед. (2 – р-ция Тейлора – Мак-Киллопа), при хлорметилировании ароматич. углеводородов (3 – р-ция Блана):





(1)





(2)

$$ArH + CH_2O + HCl \rightarrow ArCH_2Cl + H_2O \qquad (3)$$

А. широко применяется в пром-сти, в частности для получения алкилата, этилбензола, изопропилбензола, высших алкилбензолов, ПАВ и др.

Лит.: Ингольд К., Теоретические основы органической химии, пер. с англ., 2 изд., М., 1973; Кери Ф., Сандберг Р., Углубленный курс органической химии, пер. с англ., кн. 1–2, М., 1981; Лебедев Н. Н., Химия и технология осиовного органического и нефтехимического синтеза, 3 изд., М., 1981; Общая органическая химия, пер. с англ., М., 1981; Алкилирование. Исследование и промышленное оформление процесса, пер. с англ., М., 1982. *В. Ф. Травень.*

АЛКИЛСУЛЬФА́ТЫ, техн. название солей алкилсерных к-т общей ф-лы $ROSO_3M$, где R – первичный или вторичный радикал, M = Na, NH_4, триэтиламмоний. Наиб. важны соед. с $R = C_{10} – C_{18}$. Такие А.-анионные ПАВ; раств. в воде с образованием коллоидных р-ров; критич. концентрация мицеллообразования 0,01–0,10 г/л; γ 28–50 Н/м.

А. с первичными алкильными радикалами получают сульфированием первичных жирных спиртов действием SO_3 (наиб. распространенный агент), H_2SO_4, $ClSO_3H$, NH_2SO_3H с послед. нейтрализацией образовавшихся алкилсерных к-т. Серный ангидрид используют в смеси с воздухом (4–6% SO_3 по массе) или в виде р-ра в жидком SO_2. В первом случае р-цию проводят при 25–40 °С, во втором – при – 10 °С:

$$ROH + SO_3 \rightarrow ROSO_3H + Q$$

$$ROSO_3H + NaOH \rightarrow ROSO_3Na + H_2O$$

При использовании H_2SO_4 или олеума р-ция обратима, поэтому ее проводят при двух- или трехкратном мольном избытке к-ты и 35–55 °С. Сульфирование под действием $ClSO_3H$ протекает практически с количеств. выходом при 35 °С. При действии NH_2SO_3H образуются аммониевые соли алкилсерных к-т: $ROH + NH_2SO_3H \xrightarrow{150\,^\circ C} NH_4OSO_3R$. Сульфирование низших спиртов проводят в среде самого спирта, высших – в р-рителе ($CHCl_3$, CCl_4, тетрахлорэтилен). Алкилполиоксиэтиленсульфаты (сульфоэтоксилаты) получают обычно по схеме:

$$RO(C_2H_4O)_nH + SO_3 \xrightarrow{25-40\,^\circ C}$$

$$\rightarrow RO(C_2H_4O)_nSO_3H \xrightarrow{NaOH} RO(C_2H_4O)_nSO_3Na$$

А., содержащие вторичные алкильные радикалы, синтезируют преим. взаимод. сульфирующих агентов с α-олефинами, напр.:

$$RCH{=}CH_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{10-15\,^\circ C}$$

$$\rightarrow RCH(CH_3)OSO_3H \xrightarrow{NaOH} RCH(CH_3)OSO_3Na$$

Побочные продукты – диалкилсульфаты, образующиеся по р-ции:

$$RCH(CH_3)OSO_3H + RCH{=}CH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow RCH(CH_3)OSO_3(CH_3)CHR$$

Др. способ получения вторичных А. – сульфирование вторичных спиртов:

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!\rangle CH{-}OH + H_2SO_4 \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!\rangle CHOSO_3H \xrightarrow{NaOH}$$

$$\rightarrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!\rangle CHOSO_3Na$$

Важнейшие первичные А.: **сульфирол-8** $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OSO_3Na$ – сиропообразная бесцв. жидкость; раств. в воде, плохо – в этаноле, диэтиловом эфире, CCl_4; содержание осн. продукта 35%; **додецилсульфат натрия** (лаурилсульфат натрия) $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ – бесцв. порошок; раств. в воде, $CHCl_3$, метаноле, бутаноле, не раств. в эфире, бензоле, диоксане (до 40 °С); содержание осн. продукта 98,5%; $ЛД_{50}$ 2,7 г/кг (мыши, перорально); раздражает кожу; **пенообразователь № 1** $C_nH_{2n+1}OSO_3NH(C_2H_4OH)_3$, где $n = 10–12$, – маслянистая коричневая жидкость; раств. в воде; содержание осн. продукта 37%; **алкилсульфат-паста** $C_nH_{2n+1}OSO_3Na$, где $n = 10–18$, – бесцв. продукт; раств. в воде; содержание осн. продукта 21%, Na_2SO_4 – 19%; $ЛД_{50}$ ок. 7 г/кг (мыши, перорально).

Важнейшие вторичные А.: **прогресс** $C_nH_{2n+1}CH(CH_3)OSO_3Na$, где $n = 6–16$, – светло-желтая жидкость; хорошо раств. в воде, гигроскопична; содержание осн. продукта 20 или 30%; **оксанол Л-3С** $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mSO_3Na$, где $n = 10–12$, $m = 3$, – прозрачная маслянистая жидкость; раств. в воде; содержание осн. продукта 30%.

А. малотоксичны; их биоразлагаемость 90–95%.

А. – эффективные моющие в-ва, устойчивые к действию р-ров щелочей, к-т, жесткой воды; эмульгаторы при полимеризации, смачиватели в произ-ве целлюлозы, мягчители шелка, антистатики полимеров.

Лит.: Джильберт Э. Э., Сульфирование органических соединений, пер. с англ., М., 1969; Поверхностно-активные вещества. Справочник, под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гаевого, Л., 1979; Lanteri A., «J. Amer. Oil Chemists' Soc.», 1978, v. 55, № 1, p. 128–33. *А. И. Гершенович.*

АЛКИЛТИУРАМСУЛЬФИДЫ (алкилтиурамы), соед. общей ф-лы $RR'NC(S)S_nC(S)NRR'$, где R, R' – алкил, аралкил, R' м. б. также арилом; $n \geqslant 2$. Наиб. изучены моно-, ди- и тетрасульфиды (n соотв. 1, 2 и 4).

Низшие А. (R и R' содержат от 1 до 3 атомов С) – обычно кристаллы (см. табл.), т-ра плавления к-рых снижается с увеличением числа атомов С в молекуле. Высшие А. – вязкие светлые жидкости. А. хорошо раств. в бензоле, толуоле, CCl_4, $CHCl_3$, ацетоне, ограниченно – в CS_2 и спиртах, плохо раств. или не раств. в воде. Выше 150–200 °С разлагаются с образованием пожаро- и взрывоопасных газовых смесей. Гидролизуются водой при нагревании с выделением аминов; к-ты и гидроксиды повышают скорость гидролиза. С галогенами и окислителями А. при $n = 1$ взаимод. подобно моносульфидам, при $n = 2$ – подобно дисульфидам и т. д. с образованием нестабильных продуктов. Соед. P(III), а также нек-рых тяжелых металлов десульфируют А. с $n > 1$ до моносульфидов. Восстановители в щелочной среде превращают А. в соли диорганилдитиокарбаминовых к-т. Термолиз А. приводит к гомолитическому разрыву связи S—S и образованию тиильных радикалов.

ХАРАКТЕРИСТИКА АЛКИЛТИУРАМСУЛЬФИДОВ
$RR'NC(S)S_nC(S)NRR'$

Соединение	Торговое наименование (СССР)	Мол. м.	Т. пл., °С	Другие свойства
Тетраметилтиураммоносульфид (R = R' = CH_3, $n = 1$)	Тиурам М	208,305	110	Т. воспл. 140 °С, ПДК 0,5 мг/м³
Тетраметилтиурамдисульфид (R = R' = CH_3, $n = 2$)	Тиурам Д, ТМТД, тирам	240,41	156	Т. воспл. 247 °С, ПДК 0,5 мг/м³
Тетраэтилтиурамдисульфид (R = R' = C_2H_5, $n = 2$)	Тиурам Е	296,52	73	ПДК 0,5 мг/м³
Диэтилдифенилтиурамдисульфид (R = C_2H_5, R' = C_6H_5, $n = 2$)	Акселератор ТЕ	392,61	174	—
Тетрабутилтиураммоносульфид (R = R' = C_4H_9, $n = 1$)	—	366,66	0	d_4^{20} 0,977
Тетрабутилтиурамдисульфид (R = R' = C_4H_9, $n = 2$)	—	408,72	−30	d_4^{20} 1,056
Дипиперидинтиурамдисульфид (RR'N = $C_5H_{10}N$, $n = 2$)	Акселератор 4Р	384,66	144	—

Тетраалкилтиураммоносульфиды и тетраалкилтиурамдисульфиды получают соотв. по схемам:

$$2R_2NC(S)SNa \xrightarrow{COCl_2} R_2NC(S)SC(O)SC(S)NR_2 \xrightarrow{-COS}$$
$$\rightarrow R_2NC(S)SC(S)NR_2$$

$$2R_2NC(S)SNa \xrightarrow{NaNO_2,\ H^+} R_2NC(S)S_2C(S)NR_2$$

А. с $n > 2$ синтезируют взаимодействие дисульфидов с серой.

А. – ускорители серной вулканизации ($n = 1,2$), вулканизирующие агенты ($n = 2,4$). Тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД) – фунгицид. Нек-рые А. (при $n = 2$) – перспективные репелленты насекомых. Тетраэтилтиурамдисульфид (*тетурам*) применяют при лечении алкоголизма.

А. вызывают сильные раздражения кожи и слизистых, особенно глаз. Токсичны для теплокровных, особенно тетраорганилтиурамдисульфиды, подавляющие активность ряда ферментов, полипептидные группы к-рых содержат группы SH. Горючи (т. воспл. выше 150 °С, т. самовоспл.

выше 250–300 °С); склонность к воспламенению падает с увеличением числа атомов S в молекуле.

А. Ф. Коломиец, Н Д Чкаников

АЛКИЛФЕНО́ЛЫ, фенолы, содержащие в молекуле алкильные группы. Большинство – бесцв. кристаллы (см. табл.). Простейшие А.– метилфенолы (см. *Крезолы*) и диметилфенолы. С увеличением числа и размера алкильных групп р-римость А. в воде и плотность уменьшаются, р-римость в спирте, эфире, бензоле увеличивается. В УФ-спектре максимумы поглощения при 210–220 и 260–280 нм.

СВОЙСТВА АЛКИЛФЕНОЛОВ

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}
2-Этилфенол	—	207,5	1,037
3-Этилфенол	40	217	1,025
4-Этилфенол	46–47	218	1,011
2,4,6-Триметилфенол	72	219	—
2-Пропилфенол	—	221	1,000*
2-Изопропилфенол	15,5	214,5	—
3-Изопропилфенол	26	228	—
4-Изопропилфенол	62	228,2	—
5-Изопропил-2-метилфенол	0,5	237,6	0,9761
6-Изопропил-2-метилфенол	51,5	231,5	0,9723
4-Бутилфенол	22	246	0,978
4-*втор*-Бутилфенол	62	242,1	0,969
4-*трет*-Бутилфенол	100	239	0,908**
2,6-Ди-*трет*-бутилфенол	39	253	—
2,4,6-Три-*трет*-бутилфенол	131	278	0,864
6-*трет*-Бутил-2,4-диметилфенол	22,3	249	—
4-*трет*-Бутил-2,6-диметилфенол	82 4	248	0,959
4,6-Ди-*трет*-бутил-2-метилфенол	51	269	0,940
2,6-Ди-*трет*-бутил-4-метилфенол	70	265	1,048

* При 41 °С. ** При 114 °С.

А.– слабые к-ты. Со щелочами образуют феноляты. Однако при частичном экранировании группы ОН алкильными заместителями А. (т. наз. криптофенолы) не раств. в водных р-рах щелочей любых концентраций, раств. в клайзеновском р-ре (6,24 М р-р КОН в CH_3OH). А., имеющие объемные алкильные группы в *орто*-положениях (т. наз. пространственно-затрудненные фенолы), образуют соли со щелочными металлами только при р-ции с твердой щелочью и азеотропной отгонке воды.

Электроф. замещение в ядре А. легко происходит в своб. *орто*- и *пара*-положения к группе ОН. В жестких условиях может замещаться и алкильная группа. А. реагируют с хлоридами серы (S_2Cl_2 и SCl_2), образуя бисфенолы, в к-рых циклы соединены сульфидными мостиками из одного или двух атомов серы. Конденсируются с альдегидами и кетонами в присут. к-т или оснований; в зависимости от числа своб. *орто*- и *пара*-положений по отношению к группе ОН А. при взаимод. с формальдегидом образуют полимеры [см. *Алкил(арил)феноло-формальдегидные смолы*] или производные дифенилметана.

В пром-сти А. получают каталитич. алкилированием фенолов олефинами, чаще всего в присут. конц. H_2SO_4 в кол-ве 3–10% (от массы фенола) при 50–110 °С в зависимости от активности алкена. Вначале образуется смесь *орто*- и *пара*-изомеров в одинаковых кол-вах. С увеличением длительности р-ции и повышением т-ры преобладающим становится стабильный *пара*-изомер. После завершения процесса и нейтрализации к-ты А. отделяют и очищают перегонкой. В кач-ве катализатора применяют также нерастворимый в воде катионит КУ-2 (сульфированный сополимер стирола с дивинилбензолом), к-рый легко отфильтровывается от реакц. массы после завершения р-ции. Однако в этом случае требуются бо́льшая продолжительность р-ции и более высокая т-ра, чем при использовании H_2SO_4. Фенолят Al избирательно направляют алкилирование фенолов в *орто*-положения, даже если *пара*-положение свободно. Так, при алкилировании изобутиленом получают *о-трет*-бугилфенол и 2,6-ди-*трет*-бутилфенол.

Из моноалкилфенолов наиб. интерес представляет *п-трет*-бутилфенол, получаемый из фенола и изобутилена. При добавлении его к фенолу, подвергаемому поликонденсации с формальдегидом, получают маслорастворимые полимеры, применяемые как пленкообразующие в лакокрасочной пром-сти.

По бактерицидному и дезинфицирующему действию *п-трет*-бутил- и *п-трет*-амилфенолы, а также А., содержащие более длинные алкильные группы, превосходят фенол, крезолы и ксиленолы. А. с алкильной группой из 8–12 атомов С – промежут. продукты при синтезе неионогенных ПАВ (продуктов полиоксиэтилирования этих А. по группе ОН). А. применяют также как антиоксиданты полимеров и смазочных масел, напр. *2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол*. На основе А. производят стимуляторы роста растений, гербициды (алкил- и арилфеноксиуксусные к-ты) и душистые в-ва. См. также *2,2-Ди(4-гидроксифенил)пропан*.

Лит · Эфрос Л С., Горелик М В, Химия и технология промежуточных продуктов, Л., 1980, Лебедев Н Н, Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, 3 изд, Л., 1981, Ершов В В, Никифоров Г А., Володькин А.А., Пространственно-затрудненные фенолы, М, 1982, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 2, N Y–[a o], 1978, p 72–96

Г И Пуца

АЛКИЛФОСФА́ТЫ, соед. общих ф-л $ROP(O)(OM)_2$ (моноалкилфосфаты) и $(RO)_2P(O)OM$ (диалкилфосфаты). Наиб. важны соед., у к-рых $R = C_nH_{2n+1}$ или $C_nH_{2n+1}(C_2H_4O)$, где $n = 6–20$, $m = 4–6$, M = K, Na, NH_4, триметиламмоний. А.– обычно кристаллы белого цвета, устойчивые к нагреванию до 150 °С. Являются анионными ПАВ. В воде образуют коллоидные р-ры; критич. концентрация мицеллообразования $(1–3)\cdot10^{-2}$ г/л моноалкилфосфатов и $(1–6)\cdot10^{-2}$ г/л диалкилфосфатов. При $n \geqslant 16$ раств. в орг. р-рителях. А. устойчивы к гидролизу в широком диапазоне pH при т-рах до 100 °С.

Смесь А. получают взаимод. высших спиртов или моноалкилполиэтиленгликолевых эфиров с P_2O_5 или $POCl_3$ с послед. нейтрализацией продуктов щелочью, NH_3 или триэтаноламином, напр.:

$$ROH + P_2O_5 \xrightarrow{KOH} ROP(O)(OK)_2 + (RO)_2P(O)OK$$

$$RO(C_2H_4O)_m + P_2O_5 \xrightarrow{KOH} PO(C_2H_4O)_mP(O)(OK)_2 + [RO(C_2H_4O)_m]_2P(O)OK$$

Содержание образующихся моно- и диалкилфосфатов зависит от молярного соотношения спирта и фосфорилирующего агента: при $ROH : P_2O_5 = 1:4$ образуются моноалкилфосфаты, при любых др. соотношениях – диалкилфосфаты. Продукты выделяют экстракцией и перекристаллизацией в виде солей Ba (из ацетона) или алкилфосфорных к-т (из этанола).

Моноалкилфосфаты получают этерификацией спиртов H_3PO_4 в бензоле, толуоле или ксилоле в присут. *п*-толуолсульфокислоты или $POCl_3$ в тетрахлорметане (гексане) в присут. BF_3, $TiCl_4$ или H_3PO_4:

$$ROH + H_3PO_4 \xrightarrow{KOH} ROP(O)(OK)_2$$

$$ROH + POCl_3 \rightarrow ROP(O)Cl_2 \xrightarrow{H_2O,\ KOH} ROP(O)(OK)_2$$

Диалкилфосфаты образуются при этерификации спиртов эквимолярными смесями $POCl_3$ с H_3PO_4.

А.– эффективные моющие в-ва с низкой пенообразующей способностью, устойчивы к действию жесткой воды и р-ров электролитов. Входят в состав бытовых и техн. смазок; применяются в кач-ве стабилизаторов дисперсных систем, антистатиков полимеров, выравнивателей при крашении текстильных материалов, ингибиторов коррозии и накипи, антикоррозионных присадок к маслам, компонентам смазочно-охлаждающих жидкостей, селективных флотореагентов магнетита, уранита и др. руд.

Важнейшие пром. А.: оксифосы $[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_m]_2P(O)OM$, где $n = 8–10$, $m = 6$, M = K; эмульсионные воски $(C_nH_{2n+1}O)_2P(O)OK$, где $n = 16–18$; А. алкилфенилполигликолевых эфи-

ров – смесь $C_nH_{2n+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_mPO(OM)_2$ + + $[C_nH_{2n+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_m]_2POOM$, где $n = 8–10$, $m = 4–6$, M = K, триметиламмоний.

А. малотоксичны; биоразлагаемость до 90%. *А П Мороз*

АЛКИЛФОСФОЛИПИ́ДЫ (алкоксифосфолипиды), липиды общей ф-лы $ROCH_2CH(OR')CH_2O\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O^-}{|}}{P}}—OX$, где R – обычно алкил или алкенил, содержащий 16 или 18 атомов С; R' – ацил ненасыщ. к-ты (моноалкилфосфолипиды) *или остаток олефина (диалкилфосфолипиды)* с 18–24 атомами С в цепи; X–H, $CH_2CH_2\overset{+}{N}H_3$, $CH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3$, $CH_2CH(OH)CH_2OH$ и др. Если R содержит двойную связь в α-положении по отношению к остатку глицерина, А. наз. *плазмалогенами*.

А. обнаружены в разл. органах животных и растений, а также в бактериях. Особенно богаты ими животные, населяющие моря и океаны (головоногие, морские брюхоногие моллюски и др.). Среди А. найдены в-ва с высокой физиол. активностью. Так, 1-О-октадецил- и 1-О-гексадецил-2-ацетил-*sn*-глицеро-3-фосфохолин [$X = CH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3$] инициируют агрегацию и дегрануляцию тромбоцитов, участвуют в регуляции иммунного ответа организма, проявляют селективную цитотоксичность по отношению к клеткам нек-рых злокачеств. новообразований, напр. саркомы. Предполагают, что А. могут быть также источником арахидоновой к-ты – предшественника в синтезе простагландинов и др. важных липидов.

Биосинтез А. может осуществляться алкилированием н ацилированием *sn*-глицероальдегидфосфата или алкилированием дигидроксиацетонфосфата в положение 1, восстановленнем образующегося продукта до 1-О-алкил-*sn*-глицерофосфата и ацилированием последнего. Катаболизм А. осуществляется с помощью фосфолипаз и алкилмонооксигеназы, катализирующих соотв. гидролиз сложноэфирных связей и окислит. отщепление R.

А. выделяют из прир. источников или синтезируют фосфорилированием 1-О-алкил-2-ацил-*sn*-глицеринов.

Лит Химия липидов, М., 1983, с 103–94, Horrocks L., Sharma M., в кн New comprehensive biochemistry, v 4, Amst – N Y – Oxf 1982 p 51–93, Ether Lipids Biochemical and biomedical aspects, ed by H K Mangold, F Paltauf, N Y, 1983 *Г А Серебренникова*

АЛКИ́НЫ, алифатич. углеводороды, содержащие тройную связь. См. *Ацетилен*.

АЛКОГО́ЛИЗ, обменная р-ция между в-вом и спиртом. К А., напр., относятся взаимод. спирта с галогенангидридами (1) и ангидридами к-т (2), с эпоксисоединеннями (3):

$$RC(O)Hal + R'OH \rightarrow RCOOR' + HHal \quad (1)$$

$$RC(O)OC(O)R + R'OH \rightarrow RCOOR' + RCOOH \quad (2)$$

$$RCH—CHR' + R''OH \longrightarrow (R''O)RCHCHR'OH \quad (3)$$

Если для А. *используют метанол*, р-ция наз. *метанолизом*, если этанол – *этанолизом*, и т. п. А. протекает по механизму нуклеоф. замещения. Об А. см. в ст. *Спирты*.

АЛКОГОЛЬДЕГИДРОГЕНА́ЗА (алкоголь : НАД оксидоредуктаза), фермент класса оксидоредуктаз, катализирующий в присут. никотинамидадениндинуклеотида (НАД) окисление спиртов и ацеталей до альдегидов и кетонов. Состоит из двух (печень лошади) или четырех (дрожжи) одинаковых субъединиц с мол. м ок. 40 тыс., первичная структура фермента расшифрована полностью. Существует в виде нескольких отличающихся строением молекулы форм (изоферментов). Каждая субъединица построена из двух доменов, на границе к-рых находится глубокий «карман», *ограниченный гидрофобными аминокислотными* остатками На его «дне» локализован атом Zn, связанный с двумя остатками цистеина и одним остатком гистидина, находящимися соотв. в положениях 46, 174 и 57 субъединицы, а также с H_2O. Последняя вовлечена в систему водородных связей, при участии к-рых происходят перенос протона при связывании НАД и поляризация субстрата в ходе катализа. Область pH, в к-рой проявляется оптим. каталитич. активность, значительно зависит от источника фермента. Последний ингибируется хелатами и солями Ag^+, Hg^{2+} и Cu^{2+}.

А. содержится в бактериях, дрожжах, тканях растений, насекомых, рыб и млекопитающих. Изоферментный спектр А. печени отражает патологич. изменения в организме, что используется для диагностич. целей.

Лит The enzymes, 3 ed, v 11, pt. A, N Y, 1975, p 103–90 *Н К Наградова*

АЛКОГОЛЯТЫ, продукты замещения атома H в молекуле спирта на металл (M).

Алкоголяты одноатомных спиртов. Их общая ф-ла $M(OR)_n$, где n – степень окисления металла. А. щелочных, щел.-зем. металлов, Tl(I) и первичных спиртов – ионные соед.; неплавки, нелетучи; т. разл. 200–300 °С; раств. в спиртах и жидком NH_3; электролиты в р-ре. Из спиртовых р-ров обычно выделяются в виде кристаллосольватов. *Производные металлов III–VIII групп и спиртов* (начиная с C_2H_5OH), а также M^IOR-*трет* – молекулярные мономерные или олигомерные соед.; имеют низкие т-ры плавления и кипения; хорошо раств. в неполярных р-рителях, плохо – в спиртах; р-ры не проводят ток. Метилаты тех же элементов – обычно координац. полимеры; неплавки, нелетучи; не раств. ни в одном из р-рителей. Большинство А элементов середины периодич. системы сочетают св-ва ионных и молекулярных соед. (см. табл.). Все А. очень гигроскопичны.

ХАРАКТЕРИСТИКА АЛКОГОЛЯТОВ $[M(OR)_n]_m$

Соединение	m*	d_4^{20}	Т пл., °С	Т кип., °С/мм рт. ст.	Р-римость в ROH (20 °С), % по массе
$NaOCH_3$	∞	1,28	400 (разлагается)	—	32,1
$NaOC_2H_5$	∞	—	320		21,8
$LiOCH_3$	∞	1,30	310	—	12,5
$LiOC_2H_5$	∞	—	325 (разлагается)	150/0,01 (возгоняется)	16,4
$LiOC_4H_9$-*трет*	6	1,471	—	110/0,1 (возгоняется)	–
$Al(OC_2H_5)_3$	4, 5 → ∞	1,25	≤140	200/0,1 (возгоняется)	2–14
$Al(OC_3H_7$-*изо*$)_3$	3 → 4	1,07	≤140	122/4 (возгоняется)	4,3
$TlOC_2H_5$	4	3,493	9,5	80 (разлагается)	7,0 и 95 (верх. и *ниж. слои*)
$Ti(OC_2H_5)_4$	3–4	1,07	40	133/5	75
$Ti(OC_4H_9$-*н*$)_4$	3	0,9932	< –40	142/0,1	∞
$Zr(OC_3H_7$-*изо*$)_4$	3,3–3,6		135	160/0,1	1,5 ∞
$Nb(OC_2H_5)_5$	2		—	156/0,05	–

* m – степень ассоциации, стрелкой показано изменение m при старении

С удлинением R в гомологич. рядах т-ра плавления, плотность, показатель преломления, р-римость в спирте обычно снижаются, а т-ра кипения (возгонки), ΔH и ΔS испарения, вязкость увеличиваются. Пространств. затруднения, возрастающие при переходе от первичных R к вторичным и третичным, препятствуют ассоциации молекул. В этом же ряду снижаются т-ра кипения (см. рис. 1), вязкость и возрастает р-римость в неполярных р-рителях. А. ряда многовалентных металлов, напр Al, Ga, Ti, Fe(III), образуют неск. ассоциатов разл состава и строения (напр., ф-лы VI и IX) Их олигомерные и полимерные молекулы *способны к взаимным превращ*, поэтому физ.-хим. св-ва и реакц. способность отдельных препаратов А могут изменяться в весьма широких пределах (см. рис. 2).

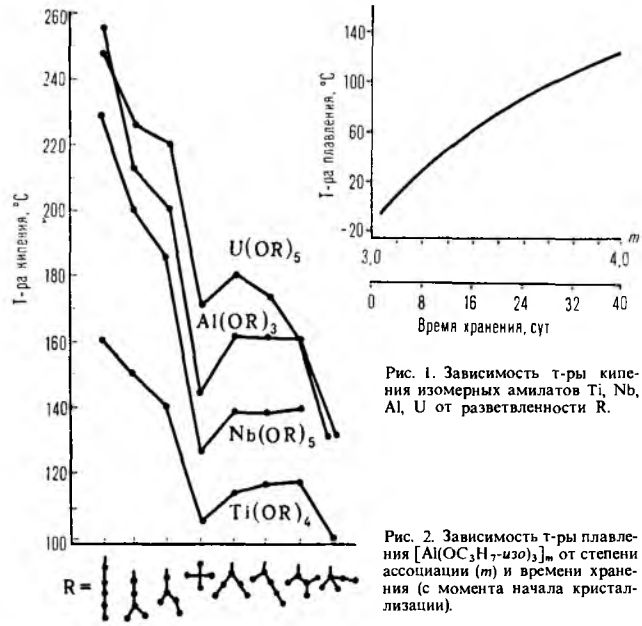
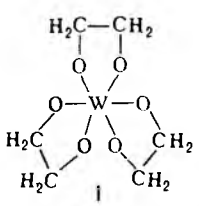
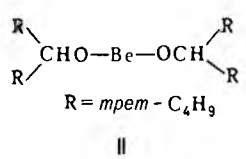


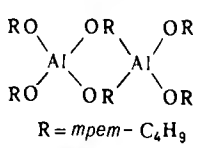
Рис. 1. Зависимость т-ры кипения изомерных амилатов Ti, Nb, Al, U от разветвленности R.

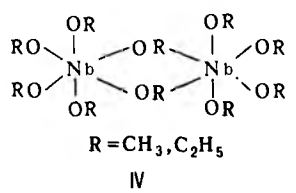
Рис. 2. Зависимость т-ры плавления $[Al(OC_3H_7\text{-}изо)_3]_m$ от степени ассоциации (m) и времени хранения (с момента начала кристаллизации).

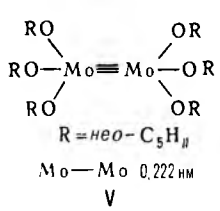
Строение ассоциатов определяется принципом «миним. степени полимеризации», согласно к-рому все атомы М достигают устойчивых координац. чисел (благодаря донорно-акцепторному взаимод. между своб. орбиталями М и парами электронов атомов О алкоксильных групп соседних молекул). А. мономерны только в случае полидентатных или очень разветвленных алкоксилов (см. ф-лы I, II). Ассоциаты могут иметь разнообразное строение. Димеры способны образовать структуру из двух многогранников, напр. тетраэдров (III) или октаэдров (IV) с общим ребром $(OR)_2$, кластеры Mo или W, содержащие кратные связи M—M (V). Молекулы тримеров представляют собой обычно циклолинейные цепочки (VI), тетрамеров-кубаны ($TlOCH_3$, $KOC_4H_9\text{-}трет$, CH_3ZnOCH_3, VII), плоские молекулы из четырех октаэдров с общими ребрами (VIII) или молекулы с центральным октаэдром и тремя тетраэдрами по его ребрам (IX). Метилаты, этилаты и изопропилаты щелочных и щел.-зем. металлов образуют полимерные кристаллич. структуры из слоев тетраэдров (типа анти-PbO) и октаэдров [типа $Ca(OH)_2$] соответственно.

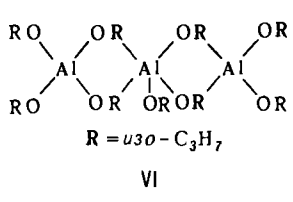


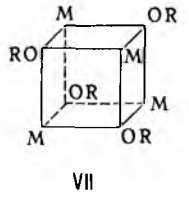


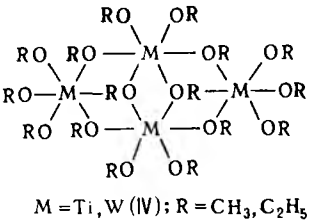


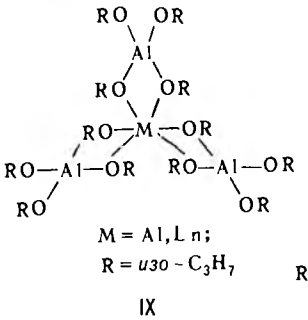


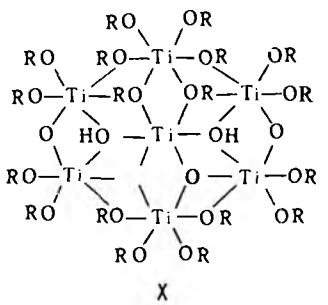








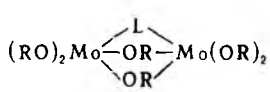




Комплексообразование со спиртами, сопровождающееся выделением устойчивых кристаллосольватов [напр., $LiOCH_3\cdot 2CH_3OH$, т. разл. 28 °C; $NaOC_2H_5\cdot 2C_2H_5OH$, т. разл. 200 °C; $Ca(OC_2H_5)_2\cdot nC_2H_5OH$, где $n=4$ и 2, т. разл. 60 и 100 °C], свойственно гл. обр. А. щелочных и щел.-зем. металлов; в случае многовалентных металлов сольваты со спиртами и др. основаниями Льюиса малоустойчивы, т.к. акцепторная ф-ция М удовлетворяется благодаря образованию прочных OR-мостиков в молекулах ассоциатов. Известны сольваты $[M(OC_3H_7\text{-}изо)_4\cdot L]_2$, где M = Sn, Zr; L = $=изо\text{-}C_3H_7OH$, ТГФ, пиридин, $2Ti(OR)_4\cdot En$, $2Al(OC_3H_7\text{-}изо)_3\cdot En$ [En = $(—CH_2NH_2)_2$], легко подвергающиеся десольватации. Вместе с тем $Al[OCH(CF_3)_2]_3\cdot L$ [L = $(C_2H_5)_2O$, $(C_2H_5)_3N$, $(C_2H_5)_3P$] перегоняются в вакууме без разложения.

При взаимод. двух разл. А. в р-ре или расплаве образуются биметаллич. А. (алкоксосоли Меервейна), для к-рых более характерны св-ва молекулярных соед., чем для компонентов, образующих их. Так, $Mg[Al(OC_2H_5)_4]_2$ в отличие от полимерных этилатов Mg и Al неограниченно раств. в орг. р-рителях, перегоняется при 195 °C/0,1 мм рт.ст. (т. пл. 181 °C), образует димеры, весьма устойчивые в газовой фазе и р-ре. Комплексообразование А. с галогенидами металлов приводит к алкоксогалогенидам $—M(OR)_nHal_m$. Ангидриды минер. к-т при взаимод. с А. образуют соли алкилированных к-т: $M(OR)_n + nX{=}Э{=}X \rightarrow [X{=}Э\langle^{O^-}_{XR}]_nM$,

где $ЭX_2 = CO_2$, SO_2, CS_2; M = Na, Cu. А. типа $(изо\text{-}RO)_3Mo{\equiv}Mo(OR\text{-}изо)_3$ обратимо связывает CO, CO_2 и необратимо-O_2, NO, C_2H_2; присоединенные лиганды L (за исключением O_2 и NO) становятся мостиковыми:



С соед., содержащими активный атом H, А. вступают в р-цию обмена: $M(OR)_n + nHX \rightarrow MX_n + nROH$, где X = = Hal, OH, OR, SH, NH_2 и др. Р-цию широко применяют в синтезе безводных неорг. и орг. производных металлов, т. к. единственный побочный продукт в этом случае – спирт.

При контролируемом гидролизе А. многовалентных металлов следами влаги кристаллизуют продукты, содержащие оксо-мостики (см., напр., ф-лу X). Конечные продукты гидролиза А. – гидроксиды; они отличаются высокой реакц. способностью, образуют устойчивые гидрогели и дегидратируются при весьма низких т-рах с образованием мелкодисперсных оксидов.

В окислит.-восстановит. р-ции, сопровождающиеся изменением степени окисления M, вступают в осн. А. переходных металлов (р-цию используют для получения А. тех же металлов в новых степенях окисления).

А. щелочных или щел.-зем. металлов получают взаимод. металла со спиртом. Иногда эту р-цию проводят в р-ре углеводорода или жидкого NH_3. Бериллий, Al, Y, Ln реагируют со спиртами в присут. $HgCl_2$, I_2, HHal или галогенидов тех же металлов. Алкоголяты Ge, Ti, Zr, Nb, Ta, Y, Sc и La получают анодным окислением металла в спирте в присут. электропроводной добавки $[R_4N]Br$. Алкоголяты щелочных, щел.-зем. металлов, Tl(I), V(V), Mo(VI), Re(VII), Os(VIII) получают также алкоголизом их оксидов или гидроксидов:

$$M_2O_n + 2nROH \rightleftarrows 2M(OR)_n + nH_2O$$

$$MOH + ROH \rightleftarrows MOR + H_2O$$

Равновесие смещают вправо связыванием или удалением воды отгонкой. Достаточно универсален метод синтеза А. алкоголизом ряда соед.:

$$MX_n + nROH \rightarrow M(OR)_n + nHX\uparrow,$$

где X = H, R′, NH_2, NR'_2, $N[Si(CH_3)_3]_2$. Однако применение этого метода ограничено трудностями синтеза MX_n.

А. синтезируют также алкоксилированием хлоридов металлов щелочными А. или смесью NH_3 с ROH, обычно в спиртовом или спирто-бензольном р-ре, напр.:

$$M'Cl_n + nMOR \rightarrow M'(OR)_n + nMCl,$$

где M = Na, Li, NR_4; $n \geqslant 3$. В синтезе р-римых А. используют NaOR (NaCl выпадает в осадок), в синтезе нерастворимых, напр. метилатов, – LiOR (LiCl раств. в CH_3OH). Р-ция протекает через образование биметаллич. А. Модификация метода – взаимод. легкодоступных пиридиниевых солей хлорометаллатов с NH_3:

$$(PyH)_nMCl_6 + NH_3 + ROH \rightarrow$$
$$\rightarrow M(OR)_{6-n} + NH_4Cl\downarrow + Py,$$

где Py = пиридин, M = Zr, Ce(IV), Pu(IV), UO^{3+}, UO_2^{2+}.

Равновесие «переэтерификации» А. др. спиртом: $M(OR)_n + nR'OH \rightleftarrows M(OR')_n + nROH$ сдвигают вправо отгонкой азеотропа ROH с бензолом или многократным введением новых порций ROH. В случае близких т-р кипения обоих спиртов целесообразна замена ROH сложным эфиром:

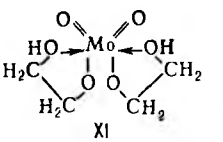
$$M(OR)_n + nR''COOR' \rightleftarrows M(OR')_n + nR''COOR\uparrow$$

А. ряда переходных металлов м. б. получены окислит.-восстановит. р-циями, напр. окислением $Cr(OR\text{-}трет)_3$ кислородом, бромом или $Pb(CH_3COO)_4$ до $Cr(OR\text{-}трет)_4$. Окислителями служат сложные эфиры, напр. $U(OR)_5$ превращ. при их действии в $U(OR)_6$. Восстановление $(NH_4)_2CrO_4$ в спиртовом р-ре под действием УФ-облучения приводит к $Cr(OR)_3$; $Ti(OR)_4$ восстанавливается металлич. K до $Ti(OR)_3$.

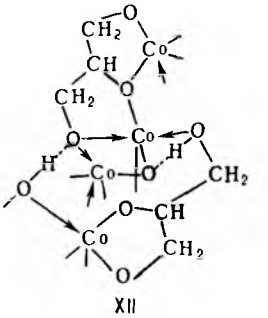
А. одноатомных спиртов используют для селективного восстановления группы C=O (см. *Меервейна – Понндорфа – Верлея реакция, Оппенауэра реакция*), как катализаторы диспропорционирования альдегидов (см. *Тищенко реакция*), конденсации, полимеризации и др. Щелочные А. – алкоксилирующие агенты (см. *Вильямсона синтез*). Алкоголяты Al и Ti – гидрофобизаторы и сшивающие агенты для эпоксидных и полиэфириых смол, кремнийорг. полимеров. Продукты частичного гидролиза и пиролиза А. – полиорганометаллоксаны – компоненты термостойких покрытий. Из А. в результате их гидролиза, пиролиза или окисления получают высокочистые и активные оксиды металлов.

Алкоголяты гликолей и миогоатомных спиртов. Наиб. изучены А. глицерина (глицераты) и А. гликолей (гликоляты).

А. многоатомных спиртов и гликолей – хелаты (мономерные, олигомерные) или полимеры, содержащие полидентатные лиганды. Хелаты встречаются чаще всего среди А. с не полностью замещенными группами OH в исходном спирте (напр., ф-ла XI). Такие А. склонны к образованию сольватов с любыми спиртами. Представляют собой гигроскопичные кристаллы; производные щелочных и щел.-зем.



XI



XII

металлов раств. в спиртах, разлагаются ниже 200 °C, производные многовалентных металлов (Co, Ti или др.) раств. также в неполярных р-рителях, летучи и низкоплавки. Полностью замещенные А. – аморфные полимеры, реже – кристаллические (напр., глицерат Co ф-лы XII). В отличие от $M(OAlk)_n$ они устойчивы к гидролизу, нерастворимы, неплавки, термостойки.

Однозамещенные А. образуются действием на многоатомные спирты и диолы избытка щелочного, щел.-зем. металла или MOAlk; полностью замещенные А. тех же металлов – диспропорционированием при высоких т-рах:

$$2NaO(CH_2)_2OH \xrightarrow{190\,^\circ C} NaO(CH_2)_2ONa + HO(CH_2)_2OH$$

Двухзамещенные гликоляты и трехзамещенные глицераты многовалентных металлов получают взаимод. оксидов, гидроксидов, $M(OAlk)_n$, оксалатов, ацетатов соотв. с гликолем или глицерином при т-рах выше 250 °C.

Особый класс – пирофорные продукты взаимод. CO со щелочными или щел.-зем. металлами (считавшиеся раньше «солями гексаоксибензола»). Они представляют собой двухзамещенные производные гипотетич. ацетилендиола HOC≡COH.

Лит.: Турова Н. Я., Новоселова А. В., «Успехи химии», 1965, т. 34, в. 3, с. 385–433; Пеикось Р., там же, 1968, т. 37, в. 4, с. 647–76; Брэдли Д., там же, 1979, т. 47, в. 4, с. 638–78; Новоселова А. В. [и др.], «Изв. АН СССР, Сер. неорг. материалы», 1979, т. 15, № 6, с. 1055–67; Шрейдер В. А. [и др.], «Изв. АН СССР, Сер. хим.», 1981, № 8, с. 1687–92. *Н. Я. Турова.*

АЛКОКСИГРУ́ППА OAlk, остаток простых и сложных эфиров, например OCH_3 – метоксигруппа, OC_2H_5 – этоксигруппа.

АЛКОКСИСИЛА́НЫ И АРОКСИСИЛА́НЫ [эфиры ортокремниевой к-ты, алкил(арил)силикаты], соединения общих ф-л $Si(OR)_4$ и $R_n'Si(OR)_{4-n}$ (замещенные А. и а.), где R = = Alk, Ar; R′ = H, Alk, Ar, Hal и др.; $n = 0–3$ (см. табл.).

Алкоксисиланы (Ал.) – бесцв. жидкости со слабым эфирным запахом. Ароксисиланы (Ар.) – бесцв. вязкие жидкости или кристаллы. Ал., содержащие группы $\rightarrow SiOCH_3$

СВОЙСТВА АЛКОКСИСИЛАНОВ И АРОКСИСИЛАНОВ

Соединение	Т. кип., °С/мм рт. ст (т. пл., °С)	d_4^{20}	n_D^{20}
Тетраметоксисилан $Si(OCH_3)_4$	121/760 (4,5)	1,034	1,3688
Тетраэтоксисилан $Si(OC_2H_5)_4$	169/760 (−82)	0,9335	1,3830
Триэтоксисилан $HSi(OC_2H_5)_3$	132/760 (−170)	0,8753	1,3767
Тетра-*н*-бутоксисилан $Si(OC_4H_9)_4$	268/752	0,8990	1,4128
Тетра-*трет*-бутоксисилан $Si(O\text{-}трет\text{-}C_4H_9)_4$	222/760	0,876	1,4028
Хлортриэтоксисилан $ClSi(OC_2H_5)_3$	157/765	1,0124 (при 25 °С)	1,3884 (при 25 °С)
Дихлордиэтоксисилан $Cl_2Si(OC_2H_5)_2$	138/754	1,1290	—
Триклорэтоксисилан $Cl_3SiOC_2H_5$	102/760	1,2774	1,4045
Метилтриэтоксисилан $CH_3Si(OC_2H_5)_3$	144/760	0,8948	1,3832
Диметилдиэтоксисилан $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$	114/760 (−87)	0,8395	1,3805
Триметилэтоксисилан $(CH_3)_3SiOC_2H_5$	76/760	0,7573	1,3742
Винилтриэтоксисилан $CH_2{=}CHSi(OC_2H_5)_3$	161/760	0,9027	1,3960 (при 25 °С)
Фенилтриэтоксисилан $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$	235–238/760	0,9961	1,4718
Метилфенилдиметоксисилан $(CH_3)(C_6H_5)Si(OC_2H_5)_2$	ок. 200/760	0,9934	1,4694
Дифенилдиэтоксисилан $(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$	296/760	1,0329	1,5268
Тетрафеноксисилан $Si(OC_6H_5)_4$	419/760 (49,5)	—	
Дифенилдифеноксисилан $(C_6H_5)_2Si(OC_6H_5)_2$	230–235/4 (70–71)	—	
Дифенилдиксилилоксисиланы (смесь изомеров) $(C_6H_5)_2Si[OC_6H_3(CH_3)_2]_2$	400–450/760 (т. заст. от −10 до −15 °С)	1,1180	1,585

или $\equiv SiOC_2H_5$, распадаются выше 200 °С по р-ции: $2\equiv SiOR \rightarrow ROR + \equiv SiOSi\equiv$. С увеличением длины и (или) разветвленности алкильных радикалов термостабильность Ал. уменьшается; в продуктах их распада присутствуют насыщ. и ненасыщ. углеводороды. Ар. термостабильны до 370–420 °С.

Основные р-ции:

1. Гидролиз: $\equiv SiOR + \underset{ROH}{\xrightarrow{H_2O}} \equiv SiOH \xrightarrow[-H_2O]{} \equiv SiOSi\equiv$, где $R = CH_3$, C_2H_5, C_6H_5. Катализаторы – к-ты, щелочи, амины, алкоголяты Al, Ti и др. Р-ция ускоряется в среде гомогенизирующего (смешивающегося с водой) р-рителя, напр. этанола, ацетона. Процесс экзотермичен. Полный гидролиз Ал. приводит к SiO_2, частичный – к полиалкоксисилоксанам. Соед. с пространственно емкими орг. радикалами, напр. тетрабутокси- и дифенилдикрезоксисиланы, в обычных условиях не гидролизуются.

2. Переэтерификация: $\equiv SiOR + R'OH \rightleftarrows \equiv SiOR' + ROH$ ($R' = Alk, Ar$). Катализаторы – к-ты, алкоголяты щелочных металлов, Al, Fe или Ti, амины, амиды и др. Р-цию используют для замещения низших R на высшие, напр. при получении ариларокси силанов.

3. Силанолиз: $\equiv SiOR + HOSi\equiv \rightarrow \equiv SiOSi\equiv + ROH$. На этой р-ции в присут. катализатора (октаноат Sn, диалкилдиацилоксистаннаны, цинковые, свинцовые, аммониевые соли орг. к-т) основана «холодная» вулканизация полисилоксандиолов при помощи Ал., широко применяемая, напр., для отверждения герметиков.

4. Взаимод. Ал. с металлоорг. соед., напр.: $Si(OC_2H_5)_4 + n RMgCl \rightarrow R_nSi(OC_2H_5)_{4-n} + n C_2H_5OMgCl$. Р-цию используют в пром-сти для синтеза алкил- и арилалкоксисиланов, последующим гидролизом к-рых в присут. HCl получают полиорганосилоксаны. Катализирует р-цию исходный Ал. Алкилирующими агентами могут служить также литий-, цинк- и алюминийалкилы.

5. Гетерофункциональная конденсация Ал. по схеме: $\equiv SiOR + X\text{Э}\equiv \rightarrow \equiv SiO\text{Э}\equiv + RX$, где Э = Si, Sn, Ti и др., X = Cl, RCOO. В р-ции с хлор- и ацетоксисиланами катализаторы – H_2SO_4, HCl, $FeCl_3$, $AlCl_3$, соед. Sn, алкоголяты Na и др.; т-ра – от комнатной до 200 °С.

6. Обмен фуикц. групп, напр.: $n\equiv SiOR + X_n\text{Э} \rightarrow n{-}SiX + (RO)_n\text{Э}$, где Э = Si, B, Al, Ti и др., X = OR, Ar, Hal и др. Катализируют сильные к-ты, хлориды Fe и Al, соед. Sn и др.; с галогенидами B р-ция идет без катализатора при т-рах от ~120 до −70 °С, с $\equiv SiAr$ – в присут. щелочного катализатора при 150–230 °С. Склоиность к обмену групп OR тем меньше, чем больше разветвленность R и чисто заместителей у Si.

7. Расщепление по связям O—C при действии щелочных металлов, их гидроксидов или алкоголятов, карбоновых и неорг. к-т, их ангидридов, а в присут. сильных к-т – при действии простых и сложных эфиров, альдегидов, кетоиов.

Осн. метод синтеза Ал. – этерификацня хлорсиланов спиртами при 20–40 °С (на завершающей стадии – при т-ре кипения спирта): $\equiv SiCl + HOR \rightarrow \equiv SiOR + HCl$. Спирт обычно берут с избытком 5–10%. Побочный процесс – взаимод. спирта и HCl с образованием хлоралкила и воды, к-рая гидролизует хлор- и алкоксисиланы до силоксанов.

Группы OCH_3 и OC_2H_5 определяют р-цией Ал. с HI-к-той и послед. анализом RI методом бромометрии или ГЖХ, алкоксигруппы до C_8 – ацетилированием Ал. уксусным ангидридом и титрованием избытка ангидрида р-ром щелочи. Методы определения ароксигрупп – потенциометрнч. титрование ароксисилана р-ром $(C_4H_9)_2NOH$ в смесн диэтиламина с ацетоном или гидролиз Ар. с послед. определением фенола кулоиометрич. титрованием с применением электрогенерированного брома.

Ал. используют в синтезе др. кремнийорг. продуктов; напр., из тетраэтоксисилана получают алкил(арил)этоксисиланы, из триэтоксисилана – фтор-, амино- и цианорганоэтоксисиланы, из виннлтриэтоксисилана (по р-ции Арбузова) – фосфоркремнийорг. соеднпения. Ал. служат также вулканизующими агентами для кремнийорг. и др. полимеров (напр., тетраэтоксисилан), аппретами наполнителей композиц. полимерных материалов (напр., винилтриэтоксисилан, аминорганоэтоксисиланы). Ароксн- и ариларокси силаны – теплоносители, используемые при температурах до 400 °С.

Ал. токсичны, имеют скрытый период действия, обладают кумулятивными св-вами. ПДК (мг/м^3). для тетраэтоксисилана – 20, для тетраметоксисилана – 5, для триэтоксисилана – 1. $ЛД_{50}$ (мг/кг; мыши, перорально): для метилфенилдиметоксисилана – 680, для дифенилдиксилилоксисилана – 40 000.

См. также *Тетраэтоксисилан*. Об олигомерных эфирах ортокремниевой к-ты см. *Этилсиликаты*, об аминоорганоалкоксисиланах и ацетоксисиланах – *Кремнийорганические соединения*.

Лит. Андрианов К. А., в кн. Методы элементоорганической химии. Кремний, под ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова, М., 1968, с. 175–201; Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А., *Силоксановая связь*, Новосиб., 1976, с. 188–317; Хананашвили Л. М., Андрианов К. А., Технология элементоорганических мономеров и полимеров, 2 изд., М., 1983, с. 92–130.

Е. А. Чернышев, А. С. Шапатин.

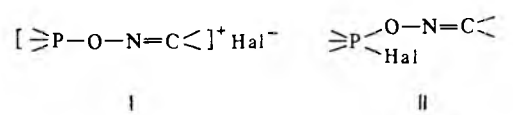
АЛЛЕНА РЕАКЦИЯ, получение фосфорилированных оксимов взаимод. эфиров к-т трехвалентного фосфора с α-галогеннитро- или α-галогеннитрозосоединениями, напр.:

$$RXPR'_2 + R''R'''C(Hal)(NO_2) \rightarrow R'_2P(O)\text{—}N{=}CR'R''' + RXPR'_2,$$

где R – орг. радикал; X = O, S; R′ – Alk, Ar, OAlk, NAlk$_2$, NHAlk, F, Cl, Br; R″ – H, Alk, F, Cl, Br; R‴ – Alk, COOAlk, F, Cl; Hal – Cl, Br. Р-цию проводят в среде орг. р-рителя или без него при т-рах от −40 до 50 °С. Нитрозосоединения, как правило, обладают более высокой реакционной способностью, чем нитропроизводные. Скорости р-ций возрастают с увеличением подвижностн атома Hal и при увели-

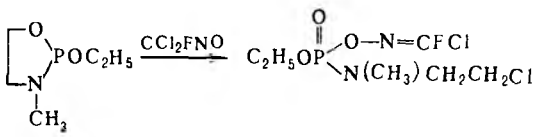
чении нуклеофильности атома Р; выход 10–80%. Побочные продукты – фосфорилсодержащие соед., напр. $ROP(O)R'_2$ (в р-циях с нитропроизводными), соед., образующиеся в результате перегруппировки Арбузова [при взаимод. RHal с исходным соед. P(III)], а также высокомол. соед. (при вовлечении в р-цию циклич. эфиров).

Полагают, что начальный акт р-ции – атака атома Р на атом Hal с образованием промежут. соед. I или II,



I II

к-рые при отщеплении RHal превращаются в конечный продукт. В случае использования циклических эфиров отщепление RHal может не происходить, т. к. стабилизация промежуточных соединений возможна в результате раскрытия цикла, напр.:



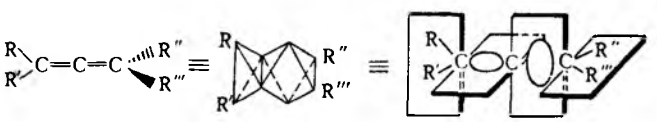
Р-цию используют в лаб. практике. Она открыта Дж. Алленом в 1957.

Лит.: Химия и применение фосфорорганических соединений, М., 1972, с. 273–79, 303–11; Allen J. F., «J. Amer. Chem. Soc.», 1957, v. 79, № 12, p. 3071–73.

Г. И. Дрозд.

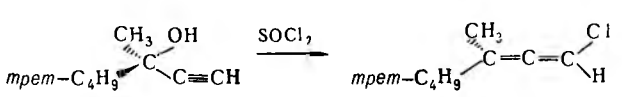
АЛЛЕ́НЫ (1,2-диены), соединения общей ф-лы $RR'C{=}C{=}CR''R'''$, где R, R', R'', R''' – H, Alk, Ar, остаток гетероцикла или к.-л. функц. группа. Первый член ряда – аллен $CH_2{=}C{=}CH_2$: бесцв. газ; т. пл. –136,2 °С, т. кип. –34,5 °С; КПВ 1,7–10%.

Квантовомех. модель кумулированных двойных связей в А. предусматривает sp^2-электронное состояние для обоих крайних атомов С. Центр. атом С имеет *sp*-гибридизацию. Поэтому вся исходящая от него система связей линейна; обе π-связи и концевые заместители расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях (см. рис.). Вслед-



Структурные модели хирального аллена.

ствие этого взаимное влияние заместителей минимально, а при несимметричном замещении А. существуют в виде энантиомеров. Это положение было предсказано еще Я. Вант-Гоффом; впоследствии оно было подтверждено расщеплением А. на оптич. антиподы, синтезом оптически активных А. с использованием хиральных реагентов или оптически активных исходных соединений, напр.:



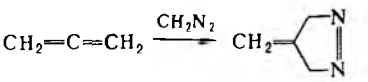
Электроф. и радикальное присоединения к А. происходят легче, чем к олефинам, из-за наличия двух соседних связей C=C; при этом образуются винильные или аллильные структуры, напр.:

$$CH_2{=}C{=}CH_2 + PhSH \rightarrow CH_2{=}C(CH_3)SPh + CH_2{=}CHCH_2SPh$$

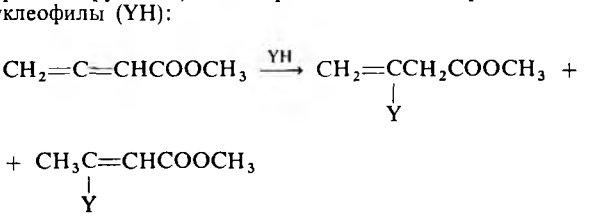
Под действием к-т или щелочей алленовая связь может перейти в ацетиленовую или 1,3-диеновую (прототропная изомеризация):

$$RCH{=}CHCH{=}CH_2 \leftarrow RCH_2CH{=}C{=}CH_2 \rightarrow RCH_2CH_2C{\equiv}CH$$

А. способны полимеризоваться с образованием смеси гомологов (от ди- до гексамеров); при димеризации получаются производные циклобутана. А. вступают в циклоприсоединение и с др. соед., имеющими кратные связи, напр.:



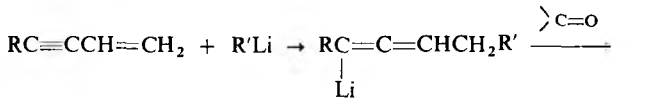
Алленовые группировки, сопряженные с электроноакцепторными группами, легко присоединяют по кратной связи нуклеофилы (YH):

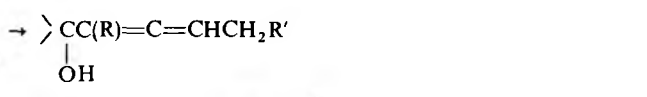


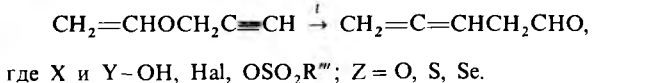
Важнейшие способы получения А.:

$$RC{\equiv}CCH_2ZPh \rightarrow RCH{=}C{=}CHZPh \leftarrow RCH_2C{\equiv}CZPh$$

$$RR'C(X){-}C{\equiv}CR'' + Y^- \rightarrow RR'C{=}C{=}C(Y)R'' + X^-$$



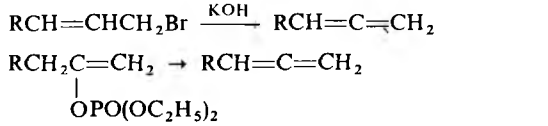




где X и Y – OH, Hal, OSO_2R'''; Z = O, S, Se.

Кроме того, А. можно синтезировать теми же способами, что и соединения с одной двойной связью: дегалогенированием, дегидрогалогенированием, дегидратацией, а также пиролизом енолфосфатов:





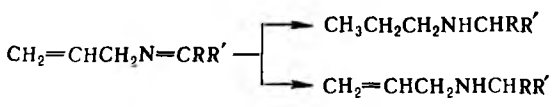
А. *широко применяют в орг. синтезе.* Они являются промежут. продуктами при получении простагландинов, феромонов, витаминов, лек. препаратов и др. А. обнаружены среди метаболитов низших грибов, высших растений, а также продуктов жизнедеятельности морских гидробионтов и насекомых.

Лит.: Мавров М. В., Кучеров В. Ф., в кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 21, М., 1970, с. 90–316; Кучеров В. Ф., Ма-

вров М В, Держинский А Р Природные полиацетиленовые соединения, М, 1972, гл 5, Табер А М., Калечиц И В, Аллен, М, 1975, Мавров М В, «Успехи химии», 1982, т 51, в 9, с 1541–66, The chemistry of ketenes, allenes and related compounds, ed S Patai, v 1–2, N Y, 1980 *М В Мавров*

АЛЛИЛАМИ́НЫ (2-пропениламины), бесцв. жидкости (см. табл) с резким аммиачным запахом, особенно неприятным у триаллиламина. Хорошо раств. в обычных орг. р-рителях.

А – типичные алифатич. амины (способны, напр., к р-циям солеобразования, ацилирования, алкилирования). Основность моноаллиламина ниже, чем у монопропиламина. С увеличением в А. числа пропенильных групп она понижается еще больше. А. реагируют также и по двойной связи Напр., соли А. образуют с галогенами 2,3-дигалогензамещенные пропиламины. Шиффовы основания А. над коллоидальным Rh восстанавливаются по связям C=C и C=N, а над никелем Ренея при низких т-рах – только по связи C=N:



А, их алкилпроизводные и соли полимеризуются и сополимеризуются с мн. мономерами (напр., акриламидом, акриловой к-той, акрилонитрилом) в присут. инициаторов. При полимеризации диаллиламина образуются циклолинейные полимеры, содержащие пиперидиновые и пирролидиновые кольца. Образующиеся полимеры при невысокой степени полимеризации могут растворяться в воде.

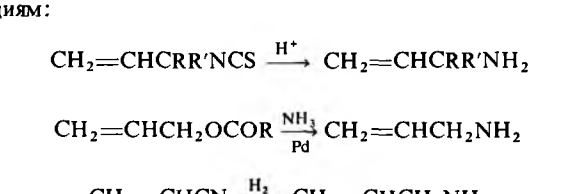
В пром-сти А. получают аммонолизом аллилхлорида при обычном и повыш. давлениях, иногда в присут. катализаторов, напр.: $CH_2{=}CHCH_2Cl \xrightarrow{NH_3} CH_2{=}CHCH_2NH_2$. Соотношение образующихся одновременно моно-, ди- и триаллиламинов, а иногда и тетрааллиламмонийхлорида зависит от т-ры, кол-ва NH_3 и др. условий р-ции. Смесь разделяют ректификацией.

СВОЙСТВА АЛЛИЛАМИНОВ

Показатель	Аллиламин* $CH_2{=}CHCH_2NH_2$	Диаллиламин $(CH_2{=}CHCH_2)_2NH$	Триаллиламин $(CH_2{=}CHCH_2)_3N$
Мол м	57,11	97,18	137,25
Т пл, °С	−88,2	−88,4	−70,0
Т кип, °С	52,9	110,4	149,5
d_4^{20}	0,7627	0,7874	0,8000
n_D^{20}	1,420	1,440	1,450
pK_a	9 42	9 29	8 31
$\Delta H_{обр}$ Дж/моль	− 25,1	− 100,3	− 175,5
η (20 °С), мПа с	0 57 (22 °С)	0 66	0 72
Р римость в 100 г H_2O, г	Неограниченно	8	0 32
Азеотропная смесь с H_2O содержание H_2O, %	—	24	38
Т кип, °С	—	87,2	98 7
ПДК, мг/м³	0 5	1 0	1 0
Т всп °С	−29	16	39

* Т самовоспл 374 °С, КПВ 2,2-22%

В лаборатории А. могут быть синтезированы по след р-циям:



А идентифицируют по т-рам кипения и плавления их производных, напр. для бензолсульфонамида, толуолсульфонамида и пикрата моноаллиламина т. пл. 39, 64 и 31 °С соотв., для пикрата триаллиламина 94 °С. Количественно А. определяют ацидиметрически или методом ГЖХ.

А., их соли и др. производные применяют в произ-ве полимеров и сополимеров, употребляемых как ионообменники, флокулянты и др.

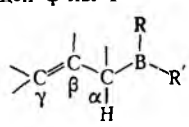
Пары А. сильно раздражают слизистые оболочки глаз и кожу. А. горючи и легко воспламеняются.

Лит Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 2, N Y–[a o], 1978, p 126, 270, 273, Schildknecht C E., Allyl compounds and their polymers (including polyolefins), N Y, 1972. *Д З Завельский*

АЛЛИЛБЕНЗО́Л (3-фенилпропен) $CH_2{=}CHCH_2C_6H_5$, мол. м. 118,17; бесцв. жидкость с сильным запахом; т. пл. − 40 °С, т. кип. 156,3 °С, 62 °С/40 мм рт. ст., 47 °С/13 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,8925; n_D^{20} 1,5126; не раств. в воде, раств. в этаноле, бензоле, хлороформе, эфире, алифатич. углеводородах. В УФ-спектре $\lambda_{макс}$ при 250 нм. При нагр. в спиртовой щелочи А. перегруппировывается в 1-фенилпропен $CH_3CH{=}CHC_6H_5$. Полимеризуется на катализаторах Циглера–Натты с образованием полимера высокой мол. массы (30 000–80 000). При радикальной полимеризации происходит передача цепи на мономер, что приводит к низкомол. продуктам. Получают А.: 1) взаимод. фенилмагнийбромида с аллилбромидом; 2) расщеплением аллилфенилового эфира фенилмагнийбромидом; 3) конденсацией бензола с аллиловым спиртом в присут. $AlCl_3$; 4) восстановлением фенилаллилового спирта $C_6H_5CH(OH)CH{=}CH_2$ натрием в спиртовой среде. А. раздражает кожу, слизистые оболочки глаз и носа, действует на центр. нервную систему.

И И Константинов

АЛЛИЛБОРА́НЫ, соединения B(III) общей ф-лы I

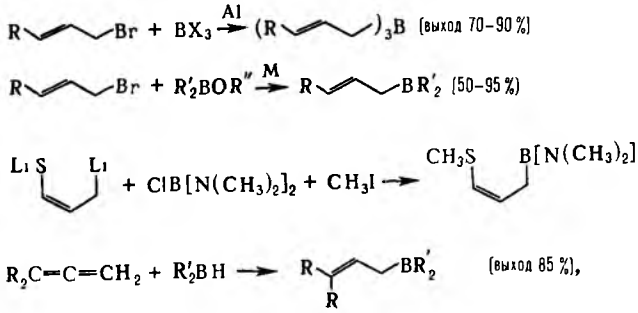


I

В А. имеется 5 реакционных центров: электроф. атом B, связи B—C, C_α—H, C=C, B—R или B—R′ (R, R′–OAlk, Alk, $NAlk_2$ и т.д.). Взаимное влияние атома B и двойной связи отчетливо проявляется в р-циях с участием бор-аллильной системы в целом. Прочность связи B—C в них меньше, чем в алкилборанах (соотв. ~ 285 и ~ 350 кДж/моль).

Различают симметричные (напр., триаллилборан, трикротилборан) и несимметричные, или смешанные, А К последним относятся, в частности, аллил(диалкил)бораны, диаллил(алкил)бораны, аллил(диалкокси)бораны, три-B-аллилборазол, а также циклич. А. и соед. типа $R'XCH{=}CHCH_2BR_2$, где R = OAlk, SAlk, $NAlk_2$ и R′ = Alk, X = O, S.

А. получают переметаллированием, гидроборированием нек-рых алленов, 1,3-диенов, пропаргилгалогенидов и др. методами, напр.:



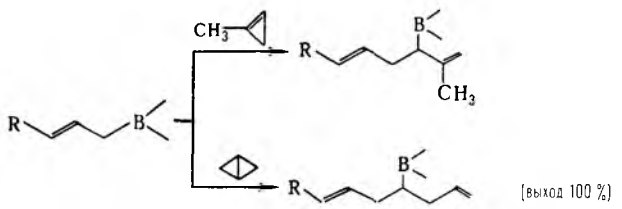
где M = Li, Mg, Al; X = F, Cl, OR; R = H, Alk, Ar, циклоалкил; R′ = Alk, Ar, OAlk, $NAlk_2$.

А. легко окисляются и гидролизуются на воздухе, низшие члены ряда самовоспламеняются Большинство А расщепляется водой, спиртами, р-рами щелочей и к-т с образованием соответствующих олефинов

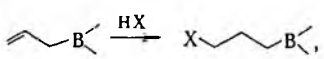
А. – более сильные к-ты Льюиса, чем их алкильные аналоги; они образуют комплексы с аминами, нек-рыми эфи-

рами, сульфидами, фосфинами. При действии RLi получаются бораты $[\rightarrow\bar{B}R]Li^+$. Комплексообразование – первый акт р-ций А. с нуклеоф. реагентами (H_2O, ROH, RSH, R_2NH, RCHO, RCN, RC≡CH и др.).

Связь B—C разрывается (без перегруппировки) при взаимод. А. с H_2O_2 (синтез аллильных спиртов), $N_2CHCOOR'$ (синтез эфиров $RCH{=}CHCH_2CH_2COOR'$), циклопропенами или бициклобутаном:



К р-циям А. по двойной связи относятся полимеризация, диеновая конденсация, гидрирование, присоединение меркаптанов, Br_2, гидридов Ge, Si и B, напр.:

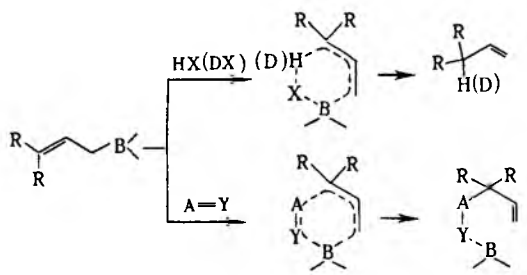


где X = H, RS, R_3Si, R_3Ge, R_2B.

По связи C_α—H, активированной бором, идет металлирование (обычно 2,2,5,5-тетраметилпиперидиллитием с послед. алкилированием).

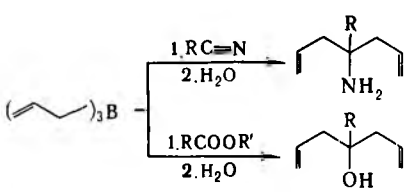
В смешанных А. со связью B—XR (X = O, S и др.) легко обменивается заместитель XR.

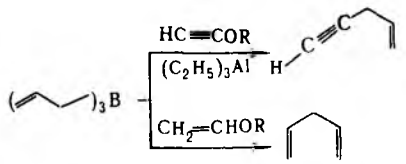
Все р-ции с участием бор-аллильной системы сопровождаются *аллильной перегруппировкой*. К ним относятся: 1. Протолитич. расщепление водой, спиртами, аминами, меркаптанами, карбоновыми к-тами; используется для синтеза α-олефинов через А. 2. Аллилборирование альдегидов, кетонов, сложных эфиров, хинонов, нитрилов, иминов, виниловых эфиров, циклопропенов и ацетиленов; при этом B локализуется у нуклеоф. центра кратной связи, а аллильная группа – у электрофильного:

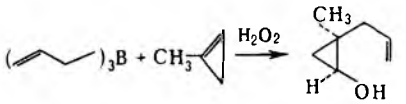


где HX = H_2O, ROH, RNH_2 и др.; A=Y = C=O, C≡N, C=N, C=C, C≡C или циклопропен.

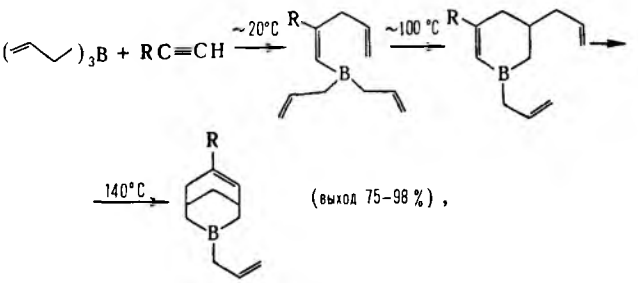
Аллилборирование применяется для получения гомоаллильных спиртов и аминов, 1,4-диенов, аллилацетиленов и др., напр.:





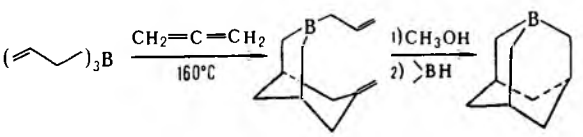


Важнейшая р-ция триаллилборана и его гомологов (триметаллилборана и др.) – аллилбор-ацетиленовая конденсация, приводящая к соединениям ряда 3-борабицикло[3.3.1]-нон-6-ена:

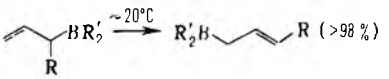


где R = H, D, Alk, Ar и др.

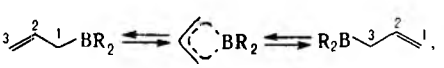
При взаимод. триаллилборана с алленом получается 3-аллил-7-метилен-3-борабицикло[3.3.1]нонан, из к-рого был впервые синтезирован 1-бораадамантан:



3. Изомеризация α-замещенных А. в термодинамически более устойчивые изомеры, в к-рых B присоединен к менее замещенному атому C; напр.:



4. Внутримол. перманентная аллильная перегруппировка (ПАП) – быстрая миграция B от C_1 к C_3 с одноврем. перемещением двойной связи:



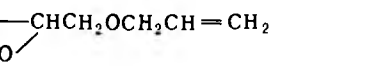
где R – аллил, алкил. При 20 и 200 °C скорость ПАП в триаллилборане соотв. ~10 и ~10^4 $с^{-1}$; энергия активации в зависимости от строения А. варьирует от 21 до 63 кДж/моль. Комплексообразование с аминами, эфирами и сульфидами замедляет ПАП на 2–3 порядка, ПАП не имеет места в эфирах $CH_2{=}CHCH_2B(OR)_2$, ангидриде $[(CH_2{=}CHCH_2)_2B]_2O$ и их азотистых аналогах.

А. – промежуточные соед. в орг. синтезе.

Лит.: Михайлов Б. М., Бубнов Ю. Н., Борорганические соединения в органическом синтезе, М., 1977; Пелтер А., Смит К., в кн.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 6, ч. 14, М., 1984, с. 233–537.

Ю. Н. Бубнов.

АЛЛИЛГЛИЦИДИ́ЛОВЫЙ ЭФИ́Р, мол. м. 114,14; бесцв.



жидкость; т. кип. 153,9 °С; d_4^{20} 0,9670–0,9680; n_D^{20} 1.4342–1,4352; ограниченно смешивается с водой, хорошо раств. в спирте, эфире. Вступает в р-ции, характерные для двойной связи, в т. ч. полимеризуется и сополимеризуется. Взаимод. с кислыми и щелочными агентами сопровождается раскрытием цикла. Гидратируется водой, поэтому его хранят при т-рах не выше 25 °С в герметически закрытой таре; при хранении образуются пероксиды, вследствие чего при работе с А. требуется осторожность. В пром-сти А. получают конденсацией аллилового спирта с эпихлоргидрином в присут. кислых катализаторов; процесс сложен, включает шесть стадий и характеризуется большим колвом отходов. Очищают А. ректификацией. А.–сырье для синтеза пропиленоксидного каучука, разбавитель эпоксидных смол. Его пары раздражают слизистые оболочки глаз и дыхат. путей, в больших концентрациях приводят к удушью и отеку легких; ПДК 50 мг/м^3.

Лит.: Малиновский М., Окиси олефинов и их производные, М., 1961.

Г. М. Хвостик.

АЛЛИЛИЗОТИОЦИАНА́Т (2-пропенилизотиоцианат, аллилгорчичное масло) $CH_2{=}CHCH_2NCS$, мол. м. 99,15; бесцв. жидкость с резким запахом; т. пл. –100,5 °С, т. кип. 151–152 °С, 56 °С/22 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,012–1,013; n_D^{20} 1,5269; μ $11{,}02\cdot10^{-30}$ Кл·м; $\Delta H^0_{обр}$ –3,02 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 2,82 кДж/моль. Р-римость в воде ок. 0,2% по массе, в 70%-ном этаноле 7–10%. Раств. также в бензоле, диэтиловом и петролейном эфирах. При длит. нагревании разлагается с элиминированием серы. Водой медленно разлагается до аллилцианида, а $Ba(OH)_2$ – до N,N′-диаллилмочевины. С аммиаком в водно-спиртовом р-ре образует N-аллилтиомочевину, с $N_2H_4\cdot H_2O$ – N-аллилтиосемикарбазид $CH_2{=}CHCH_2NHC(S)NHNH_2$. Реагирует с Br_2 в присут. гидросульфидов щелочных металлов с образованием соли N-аллилдитиокарбаминовой к-ты $CH_2{=}CHCH_2NHC(S)SM$. Присоединяет спирты и тиолы по связи N=C в присут. оснований, легко вступает в циклоприсоединение по связям N=C или C=S. В кислых средах восстанавливается до $CH_2{=}CHCH_2NH_2$.

Получают А. в безводных средах по р-ции:

$$CH_2{=}CHCH_2Cl \xrightarrow[100\,^\circ C]{NaSCN} [CH_2{=}CHCH_2SCN] \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2{=}CHCH_2N{=}C{=}S$$

А.–противовоспалительное (отвлекающее) ср-во, применяемое для приготовления мазей и горчичных пластырей. Это соед содержится в семенах черной горчицы и обусловливает ее запах и полезные св-ва. А.–раздражает кожу и слизистые, обладает кожнонарывным и слезоточивым действием.

А. Ф. Коломиец, Н. Д. Чкаников.

АЛЛИЛМЕРКАПТА́Н (2-пропен-1-тиол) $CH_2{=}CHCH_2SH$, мол. м. 74,14; жидкость с неприятным запахом; т. кип. 67–68 °С; d_4^{25} 0,9304; n_D^{20} 1,4680; K_a $(1{,}1\pm0{,}4)\cdot10^{-10}$ (25 °С); не раств. в воде, неограниченно раств. в спирте, эфире. Обладает хим. св-вами, характерными для *тиолов*. При галогенировании образует смеси олигомеров, при нагр. с P_4S_{10} – 1,2-дитиолан-3-тион. Получают А. взаимод. аллилхлорида или аллилбромида с KSH, а также восстановлением диаллилдисульфида. В орг. синтезе используют А., образующийся при обработке р-ра S-аллилизотиуронийбромида р-рами NaOH или KOH:

$$CH_2{=}CHCH_2SC(=NH)NH_2\cdot HBr \xrightarrow{MOH} CH_2{=}$$

$$=CHCH_2SM + CO(NH_2)_2 + MBr + H_2O$$

Применяют А. для получения аллилмеркаптометилпенициллина, аллильных мономеров. Аллилмеркаптан содержится в чесноке.

А. Ф. Коломиец, Н. Д. Чкаников.

АЛЛИ́ЛОВЫЙ СПИРТ (2-пропен-1-ол) $CH_2{=}CHCH_2OH$, мол. м. 58,08; бесцв. жидкость с едким запахом; т. пл. –129,0 °С, т. кип. 96,9 °С; d_4^{20} 0,852; n_D^{20} 1,4133; η (мПа·с) 2,15 (0 °С), 1,33 (20 °С), 0,36 (100 °С); γ 25,8 мН/м (20 °С); давление пара (кПа) 0,53 (0 °С), 2,27 (20 °С), 115 (100 °С); $t_{крит}$ 271,9 °С, $p_{крит}$ 5,4 МПа, $d_{крит}$ 0,286 г/см^3; C_p^0 [кДж/(кг·К)] 2,479 (20 °С), 3,069 (100 °С), для пара 1,298 и 1,562 кДж/(кг·К) соотв.; теплопроводность [Вт/(м·К)] 0,164 (20 °С), 0,134 (100 °С), для пара 0,0078 и 0,0123 Вт/(м·К) соотв.; $\Delta H^0_{исп}$ 785,1 кДж/кг (20 °С), 680,4 кДж/кг (100 °С), $\Delta H_{сгор}$ –1915,1 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ –124,4 кДж/моль; μ $5{,}34\cdot10^{-30}$ Кл·м (20 °С); ε 21,0 (25 °С). Хорошо раств. в обычных орг. р-рителях, смешивается с водой в любых соотношениях, образует с ней азеотропную смесь (28,3% H_2O; т. кип. 89,0 °С).

А. с. вступает в р-ции, характерные для *аллильных соединений* и *спиртов*. Присоединяет галогены, галогеноводороды, HClO. При взаимод. с орг. гидропероксидами ок. 100 °С (кат.–соединения Mo или W) превращается в глицидол. Обработкой конц. HCl при 100 °С в присут. $ZnCl_2$ или при 20 °С в присут. $CuCl_2$ образуется аллилхлорид, при пропускании над Al_2O_3 при 200–300 °С – диаллиловый эфир. Легко образует простые и сложные эфиры.

В пром-сти А. с. получают щелочным гидролизом аллилхлорида при ~100 °С и ~1,0 МПа или изомеризацией пропиленоксида. М. б. получен также кислотным или щелочным гидролизом (кат.–соединения Cu) аллилхлорида при нормальном давлении.

А. с. используют для синтеза глицерина, акролеина, простых и сложных аллиловых эфиров.

Т. всп. 21 °С, т. самовоспл. 378 °С, КПВ 2,5–18,0%. Сильный лакриматор, действует на центр. нервную систему, поражает печень; ПДК 2 мг/м^3.

Лит.: Промышленные хлорорганические продукты. Справочник, М., 1978.

Ю. А. Трегер.

АЛЛИЛХЛОРИ́Д (хлористый аллил, 3-хлор-1-пропен) $CH_2{=}CHCH_2Cl$, мол. м. 76,53; бесцв. жидкость с резким запахом; т. пл. –134,5 °С, т. кип. 44,96 °С; d_4^{20} 0,937, плотн. по воздуху 2,64; n_D^{20} 1,4157; η (мПа·с) 0,158 (–20 °С), 0,330 (20 °С), 0,177 (100 °С); γ (мН/м) 23,0 (20 °С), 15,8 (80 °С); давление пара (кПа) 1,61 (–40 °С), 16,80 (0 °С), 40,52 (20 °С), 123 (50 °С); $t_{крит}$ 240,7 °С, $p_{крит}$ 4,66 МПа, $d_{крит}$ 0,327 г/см^3; C_p^0 [кДж/(кг·К)] 1,495 (–40 °С), 1,662 (20 °С), 1,968 (100 °С), для пара 0,829 (–50 °С), 1,059 (50 °С), 1,164 (100 °С); теплопроводность [Вт/(м·К)] 0,145 (20 °С), 0,113 (100 °С); $\Delta H^0_{исп}$ 372,2 кДж/кг (20 °С), 313,2 кДж/кг (100 °С), $\Delta H^0_{сгор}$ –1849,82 кДж/моль, $\Delta H_{обр}$ –0,63 кДж/моль; μ $6{,}6\cdot10^{-30}$ Кл·м (пар); ε 8,7 (1 °С), для пара 1,013 (19 °С). Хорошо раств. в обычных орг. р-рителях. Р-римость в воде 0,36% (20 °С), воды в А. 0,08% (20 °С). Образует азеотропную смесь с водой (2,2% H_2O; т. кип. 43,0 °С). Энергия связи C—Cl 252,71 кДж/моль, длина связи C—Cl 0,1825 нм.

По двойной связи А. вступает в р-ции, типичные для ненасыщ. соединений. Хлор в А. подвижен и может легко замещаться, напр. на OH или NH_2 с образованием соотв. аллилового спирта и аллиламина. При т-ре кипения в присут. пероксидов А. способен полимеризоваться. Легко образует простые и сложные эфиры.

Получают А. хлорированием пропилена при 500 °С; соотношение пропилен : хлор = 5 : 1; выход 80% по хлору. Применяют А. гл. обр. для произ-ва эпихлоргидрина, глицерина, аллилового спирта, а также разл. аллиловых эфиров, аллиламина, циклопропана, аллилсахарозы и др.

Т. всп. –29 °С, т. самовоспл. 420 °С, температурные пределы воспламенения от –29 °С до 0 °С; КПВ 3,0–14,8%. ПДК 0,3 мг/м^3, в водоемах – 0,3 мг/л.

Мировое произ-во 180 тыс. т/год (1977).

Лит.: Промышленные хлорорганические продукты. Справочник, под ред. Л. А. Ошина, М., 1978. См. также лит. при ст. *Галогензамещенные углеводородов.*

Ю. А. Трегер.

АЛЛИЛЦИАНИ́Д (3-бутеинитрил) $CH_2{=}CHCH_2CN$, мол. м. 67,09; бесцв. жидкость; т. пл. −86,8 °С, т. кип. 118,5 °С, 14,1 °С/10 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,8377; n_D^{20} 1,4059; температурная зависимость давления (мм рт. ст.) паров в интервале 287–393 К; $\lg p(\text{мм}) = 8{,}0765 - 2030{,}6/T$; $\Delta H^0_{\text{сгор}}$ −2,403 МДж/моль. Р-римость в воде 3,8% (20 °С). Легко раств. в орг. р-рителях. Образует азеотропные смеси с водой (т. кип. 89,4 °С; 65,8% А.), а также с водой и аллиловым спиртом (т. кип. 86,9 °С; 30,3% А., 35,5% H_2O).

А. проявляет св-ва алифатич. ненасыщ. *нитрилов*. В щелочной среде изомеризуется с образованием смеси *цис*- и *транс*-изомеров кротононитрила $CH_3CH{=}CHCN$. Поэтому при щелочном гидролизе А. образуется кротоновая к-та $CH_3CH{=}CHCOOH$, при кислотном – винилуксусная к-та $CH_2{=}CHCH_2COOH$. Взаимодействует в присутствии оснований с веществами, имеющими подвижный атом водорода (р-ция Михаэля), также с предварительной изомеризацией:

$$CH_2{=}CHCH_2CN \rightarrow CH_3CH{=}CHCN \xrightarrow{+HY} \rightarrow CH_3\underset{\displaystyle Y}{\underset{|}{C}}HCH_2CN,$$

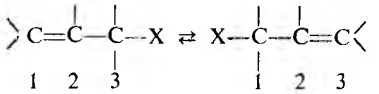
где Y – OR, NH_2, NHR, NR_2 или др.

А. получают взаимод. аллилбромида (аллилхлорида) с CuCN без р-рителя или аллилхлорида с HCN (NaCN) в водной среде при pH 3–6 (кат. – CuCl). Акцептором HCl служит $CaCO_3$. Выделяют А. ректификацией; выход 80–90%. А. – сшивающий агент.

Т. всп. 23 °С, т. самовоспл. 460 °С, нижний температурный предел воспламенения 24 °С. ПДК 0,3 мг/м³, в водоемах – 0,1 мг/л. Хорошо всасывается через неповрежденную кожу.

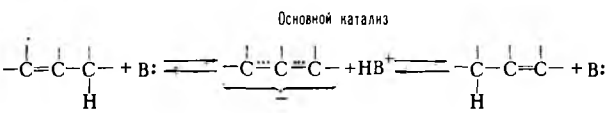
Лит.: Смирнов С. К. [и др.], «Хим. пром-сть», 1967, № 5, с. 331–34, 1973, № 7, с. 499–502.
С. К. Смирнов.

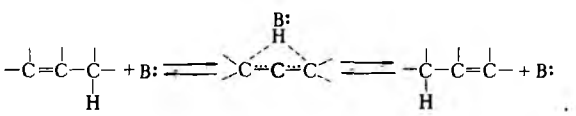
АЛЛИ́ЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРО́ВКА, изомеризация ненасыщ. соед. со сдвигом двойной связи из положения 1 в положение 2 при одновременной миграции атома или группы атомов X от третьего углеродного атома (аллильное положение) к первому:



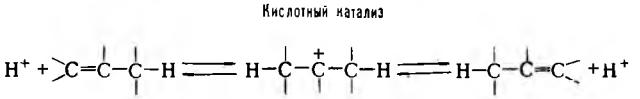
Прототропная А. п. (X = H) известна для углеводородов, карбонильных соед., нитрилов и др. Возможные ее механизмы *при кислотном и основном катализе*:

Основной катализ

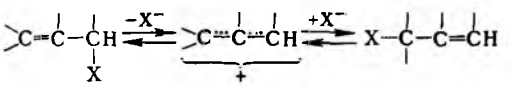


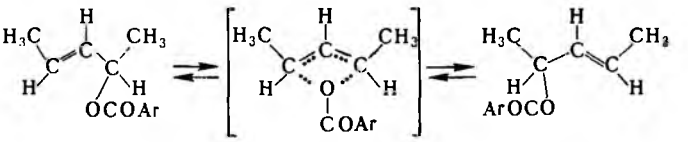


Кислотный катализ



Для анионотропной А. п. (X – Hal, HO, RO или др.) типичны след. механизмы:





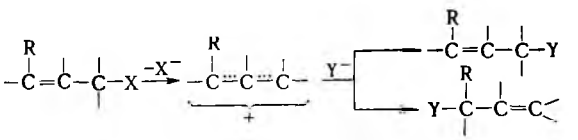
В сопряженных диенах перегруппировка, аналогичная аллильной, происходит с участием обеих двойных связей:

$$(CH_3)_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} \rightarrow (CH_3)_2C{=}CH{-}CH{=}CHCH_2OH$$

А. п. часто наблюдается при *аллильном замещении*. С ее помощью из аллилгалогенидов получают изомерные спирты, сложные или простые эфиры. В препаративных целях используют перегруппировку третичных спиртов в первичные через их ацетаты, например в синтезе гераниола, фарнезола и фитола. О перманентной А. п. см. *Аллилбораны*.

Лит.: Темникова Т. И., Семенова С. Н., Молекулярные перегруппировки в органической химии, Л., 1983.
Г. В. Крышталь.

АЛЛИ́ЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕ́НИЕ, происходит при атоме углерода, находящемся в α-положении к двойной связи (аллильное положение). Нуклеоф. А. з. катализируется к-тами и ионами Ag или Cu. В случае мономол. механизма S_N1 образуется аллил-катион, к-рый м. б. равновероятно атакован нуклеофилом с любого конца; этот тип А. з. часто сопровождается *аллильной перегруппировкой*:



где X – Hal, OH, OR, OCOR, OSO_2R и др.; Y = OH, OR, Hal, CN и др.

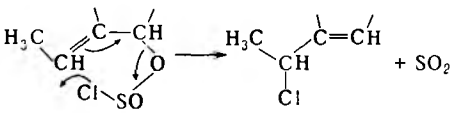
При бимол. механизме S_N2 замещение идет как по связи C—X:

$$Y^- + CH_2(CH{=}CH{-}R)-X \xrightarrow{-X^-} Y{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}R$$

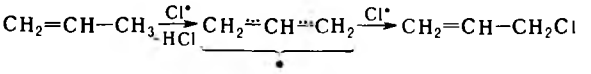
так и по типу винилогичного замещения, когда атака направляется в γ-положение к уходящей группе и также сопровождается аллильной перегруппировкой:

$$Y^- + CH(R){=}CH{-}CH_2{-}X \xrightarrow{-X^-} Y{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H{-}CH{=}CH_2$$

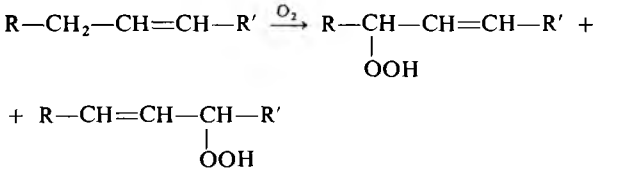
При внутримол. механизме S_Ni замещение происходит в γ-положение к уходящей группе:



Первая стадия радикального А. з.– отрыв подвижного аллильного водорода с образованием аллильного радикала, напр.:



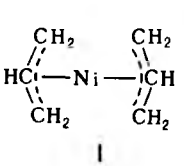
Радикальное А. з. осуществляется также при действии на олефины N-бромзамещенных амидов (*Воля – Циглера реакция*) и при их окислении кислородом:



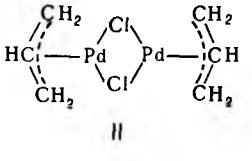
А. з. используют для получения аллилгалогенидов из спиртов. Бромирование N-бромсукцинимидом применяется в пром. синтезе кортизона и витамина D_3. *Г. В. Крышталь.*

АЛЛИ́ЛЬНЫЕ КО́МПЛЕКСЫ ПЕРЕХО́ДНЫХ МЕТА́ЛЛОВ. В π-аллильных комплексах (А. к.) металл связан со всеми тремя атомами С лиганда, имеющего делокализованную систему π-электронов; считают, что π-аллильный лиганд занимает в координац. сфере металла два координац. места. Существуют также σ-аллильные производные, в к-рых металл связан только с α-углеродным атомом аллильной группы. Такие соед.– частный случай *комплексов переходных металлов с σ-связью металл – углерод.*

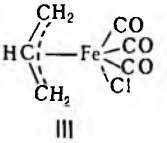
Основные типы А. к.: 1) гомолигандные, содержащие в молекуле только аллильные группы, напр. *бис*-(η-аллил)-никель (ф-ла I) (такие комплексы известны для большинства переходных металлов); 2) мономерные и димерные аллилметаллгалогениды, наиб. характерные для Pd и Ni, напр. ди-μ-хлоро-*бис*-(η-аллил)палладий (ф-ла II); 3) аллилкарбонилметаллы, образуемые гл. обр. Mo, W, Mn, Fe, Co, напр. (η-аллил)(трикарбонил)хлорожелезо (ф-ла III). Получен, кроме того, ряд комплексов, содержащих, помимо π-аллильного, циклопентадиенильные, диеновые, ареновые и др. орг. лиганды.



I



II



III

Св-ва А. к. изменяются в широких пределах, напр. I – светло-оранжевая жидкость с т. пл. 1 °С, II и III – твердые желтые в-ва с т. пл. 152–155 и 58 °С (в обоих случаях с разложением). Большинство гомоаллильных комплексов существует только при низких т-рах. Многие из них пирофорны, а соответствующие им аллилгалогениды достаточно устойчивы к окислению.

Хим. превращения А. к. сопровождаются в большинстве случаев разрушением связи металл – лиганд. Так, при окислит. сольволизе аллилпалладийгалогенидов образуются олефины, альдегиды и кетоны, при щелочном гидролизе – олефины. Эти многостадийные р-ции включают автокатализ продуктами распада комплексов и идут с участием

р-рителя. Гидрогенолиз комплексов приводит к их разложению с образованием алканов. При действии CO, фосфинов, фосфитов и др. электронодонорных соединений А. к. частично или полностью разрушаются, напр.:

$$Ni(C_3H_5)_2 + 4CO \rightarrow C_6H_{10} + Ni(CO)_4$$

$$[Pd(C_3H_5)(PR_3)_2]X \xrightarrow{4PR_3} [Pd(X)(C_3H_5)]_2 \xrightarrow{2PR_3}$$

$$\rightarrow Pd(X)(C_3H_5)(PR_3);\ X = Hal$$

А. к.– промежут. соединения во мн. р-циях непредельных соединений, к-рые идут в присут. комплексов переходных металлов, напр. карбонилировании, изомеризации, гидрировании, окислении, олиго- и полимеризации. Важная роль А. к. в этих процессах обусловлена их способностью легко вступать в р-ции с CO, олефинами, ацетиленами и др. ненасыщенными соединениями. Такие р-ции внедрения по связи металл – лиганд через промежут. σ-аллильные производные часто являются ключевыми в каталитич. процессах.

В спектрах ЯМР нек-рых А. к. наблюдается магнитная эквивалентность всех терминальных протонов (т. наз. динамич. аллильные системы), что объясняется быстрыми и обратимыми переходами комплексов в σ-аллильные производные, межмол. обменом, вращением аллильного лиганда и др.

Методы синтеза А. к.:

1. Взаимод. солей металлов, гл. обр. галогенидов, с аллильными производными Na, Li, Mg, Sn, Zn, B, Hg. Метод применим прежде всего для синтеза гомоаллильных комплексов, напр.: $NiBr_2 + 2C_3H_5MgBr \rightarrow [Ni(C_3H_5)_2]$. Аналогично получают нек-рые аллилгалогенидные, аллилкарбонильные и аллилциклопентадиенильные комплексы, напр.:

$$RuCl_3 + Sn(C_3H_5)_4 + PRh_3 \rightarrow [RuCl(C_3H_5)(PRh_3)_3]$$

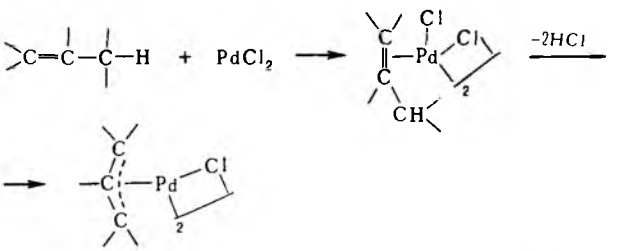
2. Взаимод. аллилгалогенидов или аллиловых спиртов с металлами, их солями, карбонилами или др. производными. Напр., обработкой водно-метанольного р-ра $PdCl_2$ или Na_2PdCl_4 аллилхлоридами и CO получают аллилпалладийхлориды:

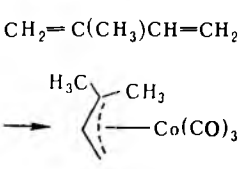
$$PdCl_4^{2-} + CH_2{=}C(CH_3)CH_2Cl + CO + H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow [C_4H_7PdCl]_2$$

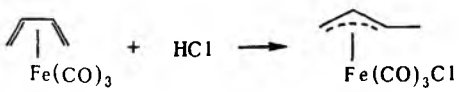
Р-цией карбонилов металлов с аллилгалогенидами синтезируют аллилкарбонилметаллы: $Fe(CO)_5 + C_3H_5X \rightarrow$ $\rightarrow [Fe(X)(CO)_3(C_3H_5)]$.

3. Взаимод. моно- или диолефинов с солями, карбонилами металлов и их производными, напр.:





4. Превращение в π-аллильные др. лигандов, гл. обр. координированных диенов:



Формально к этому же методу можно отнести перегруппировку σ-аллильных производных карбонилов металлов в π-аллильные, напр.:

$$Na[M(CO)_nC_5H_5] + ClCH_2CH{=}CH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow [M(CO)_n(C_5H_5)(\sigma\text{-}C_3H_5)] \xrightarrow{-CO}$$
$$\rightarrow [M(CO)_{n-1}(C_5H_5)(\pi\text{-}C_3H_5)]$$

где M = Fe, Mo, W; $n = 2, 3$.

А.к.–высокоактивные и избирательные катализаторы, напр. *бис*-(η-аллил)никель–циклич. тримеризации бутадиена в 1,5,9-циклододекатриен, η-аллилникельгалогениды – стереоспецифич. полимеризации 1,3-бутадиена.

Лит.: Крицкая И. И., в кн.: Методы элементоорганической химии. Типы металлоорганических соединиений переходных металлов, под ред. А. Н. Несмеянова, К. А. Кочешкова, кн. 2, М., 1975, с. 734–908. *Л. В. Рыбин.*

АЛЛИ́ЛЬНЫЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат группировку $R_2C{=}CRCR_2$, где R – H или орг. остаток. К А.с. относятся аллильные $CH_2{=}CHCH_2X$, металлильные $CH_2{=}C(CH_3)CH_2X$, кротильные $CH_3CH{=}CHCH_2X$, пренильные $(CH_3)_2C{=}CHCH_2X$ и др. соед., в к-рых X связан с атомом C соседним с двойной связью. Название «А. с.» происходит от лат. allium – чеснок, из к-рого в 1844 был выделен диаллилсульфид.

Аллильная, металлильная, пренильная группы – фрагменты мн. природных соед.: витаминов, терпенов, терпеноидов (напр., гераниола, нерола, линалоола), антибиотиков. Во мн. эфирных маслах содержатся аллильные производные бензола, напр. эвгенол, сафрол.

В А.с. $H_2C{=}CHCH_2X$, где X – функц. группа, энергия связи C—X на 50–105 кДж/моль меньше, чем в насыщ. аналогах, и это – одна из причин их повышениой хим. активности; вторая связана с тем, что отрыв X в виде иона или своб. радикала приводит к образованию структур, в к-рых предполагается равномерное распределение заряда или неспаренного электрона по обоим концам цепи, напр.:

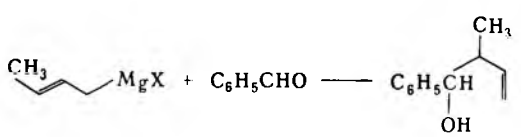
$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}X \xrightarrow[-X^-]{} CH_2{=}\overset{+}{C}HCH_2 \longleftrightarrow$$
$$\longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2CH{=}CH_2$$

Специфич. св-во А.с. – способность к *аллильной перегруппировке*. Для А.с. нек-рых непереходных металлов $CH_2{=}CHCH_2M$ (M = $^1/_2$Zn, BR_2, $^1/_2$Cd и др.) характерна перманентная аллильная перегруппировка (см. *Аллилбораны*).

Аллилвиниловые или аллилариловые эфиры, сульфиды, амины и их гомологи (напр., типа $CH_2{=}CHCH_2XCH{=}CHR$ и $CH_2{=}CHCH_2XAr$, где X = O, NH, S) при нагр. претерпевают *Коупа перегруппировку* и *Клайзена перегруппировку*.

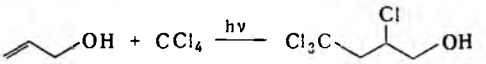
Замещение в А.с. происходит с сохранением двойной связи в ее первоначальном положении или сопровождается аллильной перегруппировкой. См. *Аллильное замещение*.

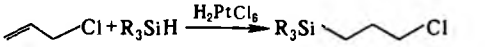
Аллильные производные Mg, Li, B и др. присоединяются к карбонильным соед. количественно с перегруппировкой (часто энантиоселективно), напр.:



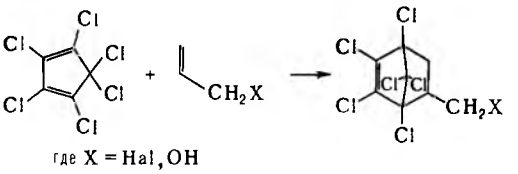
Аллилсилаиы и аллилстаннаны (в отличие от алкильных производных) присоединяются к карбонильным соед. в присут. к-т Льюиса.

Для А.с. характерны р-ции непредельных соед. – присоединение, напр.:



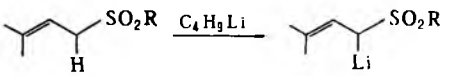


диеновый синтез:



где X = Hal, OH

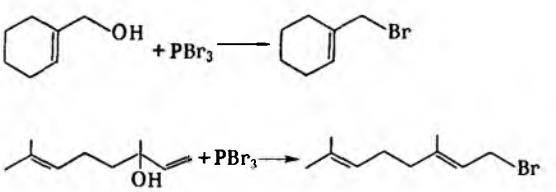
замещение активированного атома H, находящегося в α-положении к двойной связи:



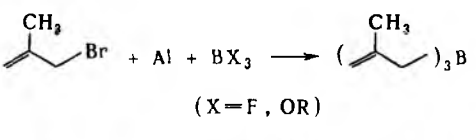
а также восстановление, окисление, полимеризация и др.

Аллилгалогениды реагируют с карбонилами Mo, W, Mn, Fe, Co и др. переходных металлов с образованием π-комплексов (см. *Аллильные комплексы переходных металлов*).

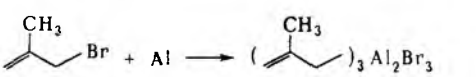
Практически важные способы синтеза А.с. основаны на р-циях замещения и перегруппировках, напр.:



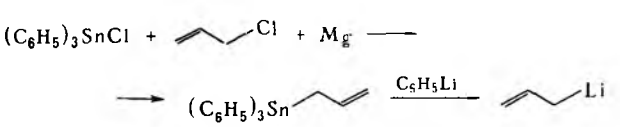
Аллилгалогениды м.б. использованы как алкилирующие агенты для получения σ-аллильных производных Mg, Al, B, Sn, Si и др., напр. триметаллилборана или металлилалюминийсесквибромида:



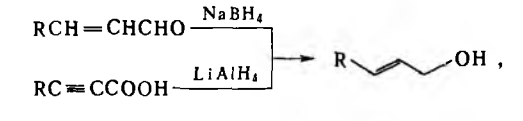
(X = F, OR)



Аллиллитий образуется при взаимод. фениллития и аллилтрифенилолова:

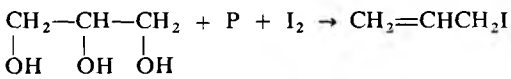


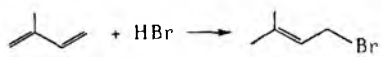
Восстановление, окисление, дегидрирование, расщепление по Гофману и др. р-ции также часто используются для введения двойной связи или функц. группы с образованием А. с., напр.:



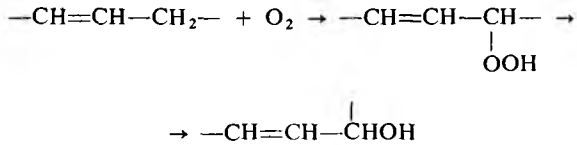
где R = Alk, Ar

Аллилгалогениды синтезируют радикальным α-галогенированием алкенов и циклоалкенов бромом, N-хлор- или N-бромсукцинимидом (см. *Воля–Циглера реакция*). Аллил- и металлилхлориды получают хлорированием соотв. пропилена и изобутилена; аллилиодид – действием I_2 и P на глицерин; кротил- и пренилгалогеиниды – присоединением HX (X = Cl, Br) к 1,3-бутадиену и изопрену, напр.:



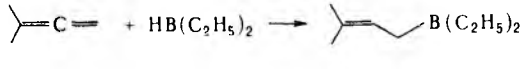


Аллильные спирты можно получать гидролизом аллилгалогенидов или окислением олефинов O_2 воздуха; образующиеся вначале пероксидные соед. превращаются в спирты под действием Na_2SO_3, NaOH или $LiAlH_4$:



Ацетат 2-циклогексенола синтезируют нагреванием циклогексена с уксусным ангидридом и селенистой к-той при 70 °С.

А. с. часто получают из ацетиленовых или алленовых соед., используя р-ции присоединения, напр.:



А. с. – промежут. продукты в синтезе природных соед., лек. в-в и др.

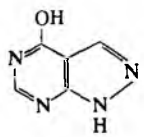
Лит. Де-Вульф Р., Янг В., в кн. Химия алкенов, под ред. С. Патая, пер. с англ., Л., 1969, с. 409–43; Физер Л., Физер М., Органическая химия. Углубленный курс, пер. с англ., т. 1–2, М., 1966. Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 2, N. Y.–[a. o.], 1978, p. 97–108. Nechvatal A., в кн. Advances in free-radical chemistry, ed. by G. H. Williams, v. 4, L.–[a. o.], 1972, p. 175–201. *Ю. Н. Бубнов*

АЛЛООЦИМЕ́Н (2,6-диметил-2,4,6-октатриен) $(CH_3)_2C{=}CHCH{=}CHC(CH_3){=}CHCH_3$, мол. м. 136,23; бесцв. подвижная жидкость с сильным травянистым запахом; т. кип. 188–192 °С; d_{15}^{15} 0,8133–0,8162; n_D^{15} 1,5448; раств. в этаноле, эфирных маслах, не раств. в воде. На воздухе легко полимеризуется (особенно при нагр.) и окисляется с образованием пероксидов. Получают А. (смесь геом. изомеров) пиролизом 2,7,7-триметилбицикло[3,1,1]гепт-2-ена (α-пинена) при 400–450 °С. Применяют А. для синтеза душистых в-в, напр., 2,6-диметил-2-октен-7-ола (эленола), а также как пленкообразователь лакокрасочных материалов.

Т. всп. 76 °С, т. воспл. 84 °С, т. самовоспл. 236 °С.

Л. А. Хейфиц.

АЛЛОПУРИНО́Л (милурит; цилорик; 4-гидроксипиразоло[3,4-*d*]пиримидин), мол. м. 136,11; бесцв. кристаллы; т. пл. > 300 °С; не раств. в воде и этаноле. Получают взаимод. диэтилацеталя диметилформамида с цианацетамидом с послед. р-цией продукта с гидразином и циклизацией образовавшегося 3-амино-4-карбамидопиразола с формамидом. А. ингибирует фермент ксантиноксидазу, участвующую в синтезе мочевой к-ты, благодаря чему затрудняется образование уратов в сыворотке крови и отложение мочевой к-ты в суставах, почках и др. Применяют А. для профилактики и лечения заболеваний, сопровождающихся увеличением концентрации мочевой к-ты в крови (гиперурикемия).



Г. Я. Шварц

АЛМА́З (тюрк. алмас, от греч. adámas – несокрушимый), аллотропная модификация *углерода*. Кристаллич. решетка гранецентрированная кубическая (a = 0,357 нм, z = 4, пространств. группа $Fd3m$). Кристаллы обычно имеют форму октаэдра, ромбододекаэдра, куба и тетраэдра. Они м. б. бесцветными или окрашенными (в желтый, коричневый, розовато-лиловый, зеленый, голубой, синий и черный цвета), прозрачными, полупрозрачными и непрозрачными. Для кристаллов характерны сильный блеск, высокий показатель преломления (2,417), люминесценция в УФ, катодных и рентгеновских лучах.

При нормальных условиях А. метастабилен, но может существовать неопределенно долго, не превращаясь в устойчивую модификацию – *графит*. При высокой т-ре в вакууме или инертной атмосфере, не плавясь, переходит в графит (быстро – выше 1800 °С; в присут. примесей, напр. следов O_2, т-ра перехода существенно снижается); ΔH^0 превращения – 1,898 кДж/моль. Т-ра тройной точки А.–графит–жидкий углерод 3700 К, давление 11 ГПа.

Прир. А. подразделяются на два типа: I (непрозрачный к УФ-излучению; поглощение в областях 600–1300 нм и выше 300 нм) и более редкий II (не имеет поглощения в области 600–1300 нм). А. указаниых типов различаются также по интенсивности пятен на дифрактограммах.

А. содержит ряд примесей, главная из к-рых – азот (до 0,25% в типе I и до 0,001% в типе II). Идеальная плотн. (вычисленная) 3,515 г/см^3. При 350 К C_p^0 8,472, при 550 К – 14,844, при 1000 К – 21,528, при 298 К – 6,600 Дж/(моль·К); S_{298}^0 2,37 Дж/(моль·К); т-ра Дебая 1860 ± 10 К; макс. теплопроводность для типа I 6 кВт/(м·К), для типа II 10 кВт/(м·К); температурный коэф. линейного расширения $1{,}3\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$. А.–диэлектрик: для типа I ρ 10^{16} Ом·см, для типа II – 10^{14} Ом·см; ε 5,7 ± ± 0,05 (300 К); ширина запрещенной зоны 5,49 эВ (295 К).

А. – самое твердое и наим. сжимаемое из всех известных в-в (твердость по шкале Мооса 10; коэф. сжимаемости $1{,}8\cdot10^{-12}$ Па$^{-1}$); хрупок, способность к пластич. деформации проявляет только при 1800–1900 °С. В природе А. встречается в виде монокристаллов и поликристаллич. образований (борт, баллас, карбонадо). Единица массы А. – карат (1 кар = 0,2 г); наиб. крупные кристаллы достигают 200 кар и более.

А. не взаимод. с к-тами и щелочами в отсутствие окислителей. В присутствии O_2 сгорает ок. 870 °С.

Синтетич. А. получают из разл. углеродсодержащих в-в, гл. обр. из графита, в спец. аппаратах при 1200–1600 °С и давлениях 4,5–8,0 ГПа в присутствии Fe, Co, Cr, Mn или их сплавов; путем наращивания алмазных пленок на алмазные затравки при разложении углеродсодержащих в-в при 1000 °С и низких давлениях (130–650 гПа).

Техн. А. (прир. и синтетич.) используют для изготовления резцов, фрез, сверл, шлифпорошков, буровых долот и коронок, фильер и др. Из прир. ювелирных А. изготавливают бриллианты. Добыча прир. А. в капиталистич. странах в 1977 составляла 33,3 млн. кар, произ-во синтетич. А. – 60,0.

Лит. Орлов Ю. Л., Минералогия алмаза, М., 1973. Алмаз. Справочник, К., 1981, «Industrial Diamond Review», 1968, v. 28, № 329. Bruton E., Diamonds, 2 ed., L., 1978.

Я. А. Калашников

АЛХИ́МИЯ [позднелат. alchymia, alchimia, через араб. алькимия; возможно, от греч. chyméia, chēméia – искусство выплавки металлов, chýma – жидкость, литье, или от Хемия (греч. Chēmía) – одно из наименований Др. Египта, от др.-егип. хам, хаме – черный, букв. – черная страна, страна черной земли], наряду с другими тайными, оккультными, науками (астрологией и каббалой) – явление культуры, сопутствовавшее на протяжении более 1,5 тыс. лет разл. эпохам (эллинизм, европейское средневековье, Возрождение). А. существовала еще в составе древних восточных культур – в Ассиро-Вавилонском царстве, доисламской Персии, Арабском халифате, а в Китае, Индии и Японии – во времена становления там буддизма. Но наиб. распространение она получила в средневековой Европе. В данной статье речь пойдет об А. преим. в этом регионе.

А. связывают с попытками получить совершенный металл (золото или серебро) из металлов несовершенных, т. е. с идеей трансмутации (превращения) металлов с помощью гипотетич. в-ва – «философского камня». Сами алхимики называли свою деятельность scientia immutabilis – «наукой неизменной».

Первый этап А. (2–6 вв.) связан с деятельностью Александрийской академии (2–4 вв.). Это было время становления А. в составе поздиеэллинистич. герметич. философии (по имени Гермеса Трисмегиста – Трижды Величайшего, легендарного основателя А.) под влиянием учения персов-огнепоклонников, неопифагорейских и неоплатонич. умозрений эллинизированного Египта, предхристианских и раннехристианских философских систем. Александрийская А. занимает срединное положение между ремесленной практикой, направленной на имитацию благородных металлов (золота – хризопея и серебра – аргиропея), и оккультным теоретизированием. Алхимик оперирует с в-вом и одновременно размышляет над его природой.

Оснащение лаборатории алхимика и мастерской ремесленника (металлодельца, стеклодела, красильщика, изготовителя ядовитых и лек. настоев) в осн. совпадают: аппараты, приборы, посуда, в-ва. Совпадает и характер деятельности: открытие, наблюдение и описание в-в и их взаимодействий, препаративные процедуры и технологич. операции. Но у алхимика иная цель: не утилитарная, а глобальная, направленная на построение особой Вселенной, собственной картины мира, представленной в А. в специфич. образах-понятиях («философский камень», целительные панацеи, алкагест – универсальный р-ритель, гомункул – искусственный человек). Он осуществляет тем самым единение микро- и макрокосмоса, соотнося природное и духовное, вселенское и человеческое на пути к знанию.

Алхимик теоретически осмысливает хим. ремесло и как бы приспосабливает к делу под воздействием этого же ремесла собственное теоретизирование. Он формулирует направления своей деятельности так: в материальном мире – трансмутация несовершенных металлов в совершенные; в человеческом мире – личное совершенствование; созерцание бога и приобщение к нему через его слово – в мире неземном. А., следовательно, одновременно представляла два рода деятельности – «аурификцию» (золотоподобные имитации) и «аурифакцию» (определенную мировоззренч. доктрину).

В 7–11 вв. А. ни в практич., ии в теоретич. отношениях не обогатила средневековое природознание.

На втором этапе (12–14 вв.) А. вступает во взаимоотношения с культурой европейского средневековья, пребывая между практич. химией и «естествеиной философией», основанной на христианизир. учении Аристотеля о материальном мире. (Мир в-в, согласно этому учению, состоит из сочетаний четырех начал-стихий – земли, воды, воздуха, огня, обладающих соответствующими свойствами-качествами – сухостью, влажностью, холодом, теплом.) В результате А. рационализируется, приобретая черты лишь внеш. образом алхимизированной практич. химии, с одной стороны, и деятельности, направленной на познание в-ва, – с другой.

Названные выше образы-понятия А. существуют ие сами по себе, а в конкретных познавательно-практич. проблемах, связанных с преобразованием в-ва. Мысль о всеобщей превращаемости в-ва, из к-рой следует возможность трансмутации металлов, коренится в аристотелевой идее первичной материи как совокупности всех свойств-качеств и начал-стихий. В аристотелевых началах-стихиях, абстрактных качеств. принципах, алхимик видит и то, что видел Аристотель, но и нечто иное – вещественное, обнаруживаемое органами чувств, преобразуемое с помощью соответствующих лаб. приемов. Аристотелева вода, напр., у алхимиков – знак холодного и влажного, но и та вода, к-рую можно пить, и aqua fortis (азотная к-та), и aqua regis (царская водка). Аристотелевы начала-стихии обретают веществ. характер, выстраиваясь в триаду алхим. иачал-принципов и вместе с тем в-в: ртуть, сера и соль. Принцип и в-во вместе: «Возьми, сын мой, три унции серы и пять унций злости...». Это примета особого, радикально отличного от нынешнего, мышления.

Мысль алхимика движется от изучеиия функциональной зависимости св-во – св-во (блеск золота, напр., зависит, в числе прочего, от огненности серы) к изучению принципиально иной зависимости состав – св-во. При этом антиатомистич. представления имеют тенденцию через понятия «квинтэссеиция» (скрытая сущность тела) и «биологическая» индивидуация (тело – живой организм) стать физ.-хим. атомистикой новой науки. Если, однако, понимать атомизм как неуничтожимость и неизменяемость единицы в-ва, тогда идея трансмутации оказывается бессмыслениой. В этом случае следовало бы отказаться от алхим. веществ-принципов (ртуть, соль, сера) как кирпичей мироздания и признать реальные металлы, напр., простыми хим. элементами в современном смысле. Т. обр., атомизм – в нек-ром роде логич. будущее А.

Учение об алхим. началах-принципах противостоит двум осн. направлениям средневекового природознания (13 в.): созерцательному опыту оксфордской школы (Р. Бэкои, Роберт Гроссетест) и схоластике Альберта Великого – Фомы Аквинского. Но в этом противостоянии оно как бы примиряет средневековые иоминализм (имя-идея вещи – лишь конструкция ума) и реализм (имя-идея вещи так же реальна, как и сама вещь) и тем самым предвосхищает метод иауки нового времени, оперирующей с реальиыми в-вами, но осмысляемыми с помощью соответствующих понятий. В этом и состоит главный урок, преподаниый А. научной химии – науке нового времени.

Учение об алхим. субстанции и акциденции (сущность всех металлов едина, различны их преходящие, акцидентальные, формы) обусловливает «врачующий» характер препаративной деятельности алхимиков, совершенствующих металл – освобождающих его от порчи. Эта практич. установка находится в соответствии со след. двумя устремлениями алхим. мысли. Первое: разрушение видимых форм в-ва, физ. и физ.-хим. воздействия на в-во (дробление, измельчение, растирание, обжиг, раствореиие в-ва в минеральных к-тах и др.). Так алхимик выявляет сокровенную сущность – квинтэссенцию, форму форм, лишенную к.-л. св-в кроме идеального совершенства (идея, восходящая к александрийской А.). На этом пути – физикализация А. Второе: одухотворенная предметность (зооморфные, антропоморфные, анимистич. представления о в-ве, «исцеление» в-ва с помощью «медикамента» – «философского камня»). На этом пути – биологизация А., ведущая с формированию идеи хим. индивидуальности. Во взаимодействии этих устремлеиий можно усмотреть предвосхищение современной химии, мечущейся меж всемогущей физикой и всеобещающей биологией.

Деятельность алхимиков к концу второго этапа складывается из трех составляющих: 1) ритуально-магич. опыт, в к-ром препаративные процедуры сопровождаются соответствующими заклинательными ф-лами, выражаемыми особым символич. языком (мир в-в – мир символич. их заменителей, причем последний истиннее первого, ибо свя-

щеннодействен, исполнен высшего смысла; с одной стороны, «дело это делает рука», с другой – «деяние это творит десница»); 2) система определенных лаб. приемов, направленных на недостижимый, как теперь ясно, результат; 3) синтетич. искусство, с помощью к-рого изготавливают конкретную вещь. Так в рамках А. воспроизводится особый тип познавательно-практич. деятельности, непосредственно предшествовавший химии нового времени.

Но реальный путь от А. к химии оказался трудным. Потребовалось длительное взаимод. трех направлений средневекового природознания (схоластич. теоретизирования, ремесленного опыта и А.), прежде чем experientia как опытность, знание и experimentum как проба, опыт, встретившись, привели к научному эксперименту.

Именно в силу обретения А. собственного теоретич. взгляда на свой предмет главные практич. вклады А. приходятся на 8–12 вв. в арабском мире и на 12–14 вв. в Европе. Получены серная, соляная и азотная к-ты, винный спирт, эфир, берлинская лазурь. Создано разнообразное оснащение мастерской-лаборатории – стаканы, колбы, фиалы, чаши, стеклянные блюда для кристаллизации, кувшины, щипцы, воронки, ступки, песчаная и водяная бани, волосяные и полотняные фильтры, печи. Разработаны операции с различными в-вами – дистилляция, возгонка, растворение, осаждение, измельчение, прокаливание до постоянного веса. Расширен ассортимент в-в, используемых в лаб. практике: нашатырь, сулема, селитра, бура, оксиды и соли металлов, сульфиды мышьяка, сурьмы. Разработаны классификации в-в. Впервые описано взаимодействие к-ты и щелочи. Открыты сурьма, цинк, фосфор. Изобретены порох, фарфор. Бонавентура (13 в.) установил факт растворения серебра и золота в царской водке. В трактате Р. Бэкона «Зеркало алхимии» можно усмотреть неосознанное приближение к правилам стехиометрич. соотношений и принципу постоянства состава. Ему же принадлежит систематизированное описание св-в семи известных тогда металлов. Но успехи прикладного св-ва А. должна разделить с хим. ремеслом.

Во многом сходна с европейской А. арабского мира 8–12 вв. (Бл. Восток и страны Магриба). Это сходство не случайно, если принять точку зрения М. Бертло о проникновении А. в Европу через арабов.

Практич. химия шла путем эмпирич. поиска, лишь оттеняя особую природу А.

Третий этап А. (15–17 вв.) связан с кризисом европейского средневекового мышления и отмечен новым расцветом оккультных увлечений, характерных для ренессансного неоплатонизма. В стороне стоит Парацельс (16 в.), ориентировавший злато-сереброискательскую А. на лекарственную – иатрохимию (греч. iatrós – врач).

А. в эпоху Просвещения (18 в.) воспринималась современниками как фарс.

Т. обр., в ходе историч. взаимодействия с умозрительным природознанием и хим. ремеслом А. трансформируется в научную химию. Под влиянием А. взаимоизменились хим. ремесло и умозрительное природознание, став соответственно хим. технологией и опытно-индуктивной наукой 17 в.

Лит. Рабинович В Л, Алхимия как феномен средневековой культуры, М 1979, его же, Образ мира в зеркале алхимии От стихий и атомов древних до элементов Бойля, М, 1981, Jung C G, Psychology and alchemy, L, 1953, Read J, Through alchemy to chemistry, N Y, 1963, Thorndike L, A history of magic and experimental science, v 1–8, N Y, 1923–41

В Л Рабинович

АЛЬБУМИ́НЫ (от лат. albumen, род. падеж albuminis – белок), водорастворимые глобулярные белки, входящие в состав сыворотки крови, цитоплазмы клеток животных и растений, молока. Наиб. известны сывороточный и яичный А., а также лактальбумин (гл. компоненты соотв. сыворотки крови, яичного белка и молока).

Сывороточный А. составляет 50% от массы всех содержащихся в сыворотке крови белков. Состоит из одной полипептидной цепи (мол м. 66,5 тыс), включающей 585 аминокислотных остатков и образующей 9 петель, фиксированных 17 дисульфидными связями. Предполагается, что цепь уложена в три более или менее независимых кооперативных домена. В молекуле имеется одна своб. меркаптогруппа, к-рая может участвовать в образовании дисульфидов, что лежит в основе пускового механизма денатурации этого белка.

Полипептидная цепь синтезируется в гепатоцитах печени в виде предшественника – проальбумина, из к-рого А. образуется путем отщепления N-концевого пептида. Сильно подвержен пост-трансляционной модификации, в результате к-рой возникает множество фракций, различающихся изоэлектрич. точкой.

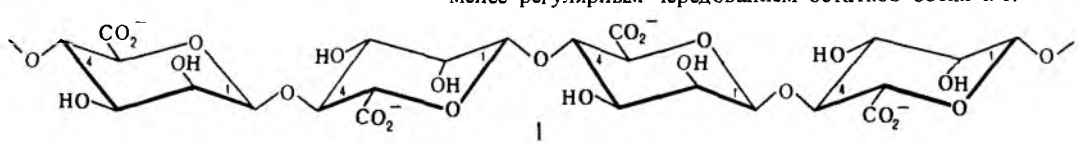
Сывороточный А. обеспечивает ок. 80% осмотич. давления крови, создаваемого высокомол. компонентами. Предполагается, что его осн. ф-ция – транспорт в организме низкомол. в-в, напр. жирных к-т, липидов, билирубина, ионов нек-рых металлов, аминокислот. Он связывает также почти все лек. ср-ва и т. обр. пролонгирует их действие.

Получают А. осаждением из плазмы крови или др. биол. объектов разведенным водным р-ром этанола на холоду. Сывороточный А. человека широко используется как кровезаменитель и компонент питательных сред, А. из яичного белка и молока – в кондитерской пром-сти.

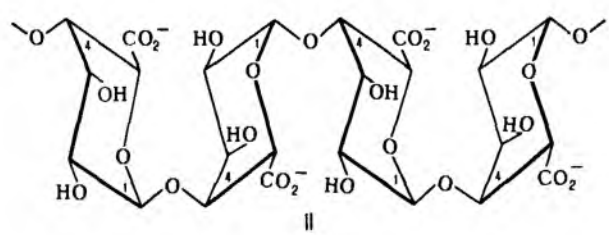
Лит Луйк А И, Лукьяничук В Д., Сывороточный альбумин и биотранспорт ядов, М, 1984, Albumin. Structure, biosynthesis, function, ed by T Peters, I Sjoholm, Oxf, 1978

Г Ю Ажицкий

АЛЬГИ́НОВЫЕ КИСЛО́ТЫ (от лат. alga – морская трава, водоросль), полисахариды, молекулы к-рых построены из остатков β-D-маннуроновой (ф-ла I) и α-L-гулуроновой (II) к-т, находящихся в пиранозной форме и связанных в линейные цепи 1 → 4-гликозидными связями. Соотношение между мономерами меняется в широких пределах в зависимости от источника; распределение мономеров вдоль цепи носит блочный характер, причем имеются блоки трех типов: монотонные последовательности остатков β-D-маннуроновой или α-L-гулуроновой к-ты и участки с более или менее регулярным чередованием остатков обеих к-т.



I



II

А. к. содержатся в бурых водорослях (Phaeophyta; 20–40% от сухой биомассы) и синтезируются нек-рыми бактериями, напр. Azotobacter vinelandii. Представляют собой аморфные бесцв. или слабо окрашенные в-ва; мол. м. 35 000–1 500 000. Плохо раств. в холодной воде (при набухании могут поглощать 200–300-кратное кол-во воды), раств. в горячей воде и р-рах щелочей; при подкислении р-ры образуют гели. Na- и K-соли легко раств. в воде и дают высоковязкие р-ры; с двухвалентными катионами А к. образуют гели или нерастворимые альгинаты. Гелеобразование объясняется ассоциацией блоков, построенных из гулуроновой к-ты, с участием катиона; для Ca-альгината показано, что зоны ассоциации имеют надмол. структуру типа «яичной коробки», где каждый катион координируется с 10 кислородными

атомами четырех остатков α-L-гулуроната Поэтому св-ва гелей в первую очередь определяются числом и протяженностью блоков полигулуроновой к-ты Предполагается, что эти структурные особенности находятся под метаболич. контролем, поскольку образование остатков L-гулуроната может происходить в полимере в результате ферментативной эпимеризации при С–5 остатков D-маннуроната на заключит. стадии биосинтеза А. к.

А. к. с трудом гидролизуются к-тами до мономеров, поэтому для определения состава используют физ.-хим. методы, чаще всего анализ спектров ЯМР Н и ^{13}C, к-рый кроме соотношения позволяет рассчитать число возможных пар и троек мономеров в молекуле. Сведения о последовательности мономеров на более протяженных участках получают при изучении блоков трех указанных выше типов, к-рые образуются при частичном гидролизе А. к. и могут быть выделены благодаря их разл. р-римости. Ферменты, расщепляющие А. к. (альгинат-лиазы), найдены в бактериях и разнообразных морских беспозвоночных; при расщеплении образуются олигосахариды с остатком непредельной $\Delta^{4,5}$-уроновой к-ты на невосстанавливающем конце.

Для пром. получения А. к. используют морские водоросли, гл. обр. родов ламинария (Laminaria) и макроцистис (Macrocystis), к-рые предварительно обрабатывают разб. минеральной к-той для удаления низкомол. соед. и легкорастворимых полисахаридов (ламинарина, фукоидина). А. к. экстрагируют р-ром соды или щелочи и осаждают в виде к-ты (подкислением) или нерастворимой Са-соли.

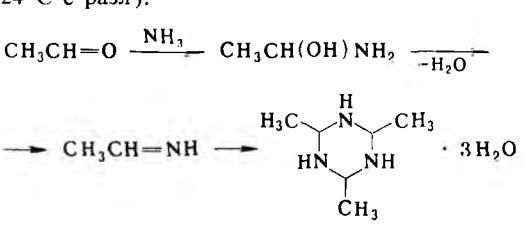
А. к. и их соли – загустители, стабилизаторы суспензий и эмульсий, гелеобразователи в произ-ве мороженого, др. молочных продуктов и желе, фармацевтич. препаратов и косметич. ср-в, бумаги, при отделке и крашении тканей и т. д. Из нерастворимых альгинатов получают волокна и относительно негорючие маслостойкие пленки. Перспективно использование А. к. в медицине, в частности для выведения из организма Sr^{2+} при поражениях ^{90}Sr. Мировое произ-во А. к. 19 200 т/год (1976).

Лит Хаут А., в кн Методы химии углеводов, пер с англ, М, 1967, с 317–21, Percival E, McDowell R H, Chemistry and enzymology of marine algal polysaccharides, L–N Y, 1967, McNeely W H, Pettitt D J, в кн Industrial gums, ed by R L Whistler, 2 ed., N Y, 1973, p 49–81 *А И Усов*

АЛЬГИЦИ́ДЫ (от лат. alga – морская трава, водоросль и caedo – убиваю), в-ва, уничтожающие водоросли. Применяются в водохранилищах и др. водоемах, техн. системах водоснабжения и т. п. Ср-вами борьбы с этими низшими растениями могут служить нек-рые *гербициды*, активные против высших растений (особенно ингибиторы фотосинтеза), а также нек-рые в-ва, уничтожающие микроорганизмы. На практике в кач-ве А. используют: 1) *бактерициды*, содержащие активный хлор, – Cl_2, хлорную известь, $Ca(ClO)_2$, NaClO, дихлоризоцианурат Na; 2) четвертичные соли аммония общей ф-лы $[C_6H_5CH_2N(CH_3)_2R]Cl$, где R – алкил $C_8–C_{15}$; 3) многие соли Cu (особенно цитрат, глюконат) и комплексы $CuCl_2$ или $CuSO_4$ с триэтаноламином или этилендиамином; 4) *фунгициды* – трифенилоловоацетат (брестан) и др. оловоорг. соединения, 2,3-дихлор-1,4-нафтохинон (дихлон), 2-дихлорацетамидо-3-хлор-1,4-нафтохинон (хинонамид); 5) гербициды, относящиеся к производным мочевины и триазинов, – тиохлорметил, атразин, симазин (эти в-ва сравнительно мало токсичны для рыб), изоциануровая и трихлоризоциануровая к-ты; 6) акролеин – эффективный А., к-рый применяют редко из-за слезоточивого действия и токсичности.

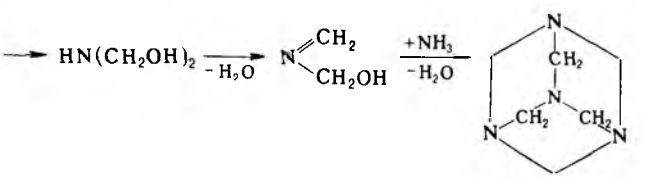
Лит Ware G W., Pesticides Theory and applications, S F, 1982, с 132–34 *Г С Швиндлерман*

АЛЬДЕГИДАММИА́КИ (α-аминоспирты, α-гидроксиамины), соединения общей ф-лы $RCH(OH)NH_2$. Могут быть получены взаимод. альдегидов с NH_3 при низких т-рах: $RCH{=}O + NH_3 \rightarrow RCH(OH)NH_2$. Легко отщепляют воду и превращаются в альдимины RCH=NH. Напр., при пропускании сухого NH_3 в эфирный р-р ацетальдегида выпадают белые кристаллы ацетальдегидаммиака, к-рый быстро дегидратируется и превращается в этилиденимин, тримеризующийся в тригидрат 2,4,6-триметилгексагидро-1,3,5-триазина (т. пл 85 °С, т. кип. 123–124 °С с разл):



Аналогично взаимод. масляные альдегиды с избытком NH_3 в ацетонитриле, за исключением того, что образовавшийся бутилиденимин присоединяет вторую молекулу NH_3 и превращается в лабильный 1,1-диаминобутан $CH_3(CH_2)_2CH(NH_2)_2$. Получены и устойчивые А., напр трихлорацетальдегидаммиак $Cl_3CCH(OH)NH_2$.

Формальдегид реагирует с NH_3, образуя гексаметилентетрамин, или уротропин (через метаноламин, диметаноламин и метиленаминометанол)



А. – промежут. продукты, напр, при каталитич восстановит. аминировании альдегидов в первичные амины, аммонолизе ацетальдегида и его гомологов соотв. в γ-пиколин или алифатич. нитрилы, синтезе α-аминокислот из альдегидов, NH_3 и HCN (р-ция Штреккера). *Д З Завельский*

АЛЬДЕГИДДЕГИДРОГЕНА́ЗЫ, ферменты класса оксидоредуктаз, катализирующие окисление альдегидов до к-т. Различают А., использующие в качестве кофермента только никотинамидадениндинуклеотид, только никотинамидадениндинуклеотидфосфат или любой из этих коферментов.

Молекулы А состоят из 4 одинаковых субъединиц с мол. м. 62,5 тыс. Фермент из печени лошади существует в виде двух форм (изоферментов) с p*I* 5 и 6, выделенных соотв. из митохондрий и цитоплазмы. Фермент с p*I* 5 активируется ионами Mg^{2+}, Ca^{2+} и Mn^{2+}, тогда как фермент с p*I* 6 этими ионами ингибируется. Первичная структура А. полностью не установлена. Известна аминокислотная последовательность фрагмента полипептидной цепи, содержащего функционально важный цистеиновый остаток. При pH > 8,0 А. активируются в результате диссоциации тетрамеров на димеры. Стадия, ограничивающая скорость каталитич. процесса, – гидролиз ацил-фермента RC(O)—А., образующегося на промежут. стадии. А, выделенные из печени, переносят ацильный остаток на H_2O, а из микроорганизмов – на кофермент А; образующийся при этом ацил-кофермент А гидролизуется до к-ты и кофермента.

А. ингибируются иодацетамидом и тетраэтилтиурамдисульфидом (тетурамом).

Лит Smith L T, Kaplan N O, «Arch Biochem and Biophys», 1980, v 203, № 2, p 663–75, Takahashi K, Weiner H, Filmer D L, «Biochemistry», 1981, v 20, № 21, p 6225–30, Hempel J [a o] там же, 1982, v 21, № 26, p 6834–38 *Н К Наградова*

АЛЬДЕГИДО- И КЕТОКИСЛО́ТЫ (оксокарбоновые к-ты, оксокислоты), соединения, содержащие карбоксильную и карбонильную (альдегидную или кетонную) группы. В соответствии с взаимным расположением этих групп в молекуле различают α-, β-, γ- и т. д оксокарбоновые к-ты. Эти

к-ты сильнее соответствующих алканкарбоиовых, причем самые сильные – α-оксокислоты. А.- и к. вступают в р-ции, характерные для групп COOH и CO (см. *Карбоновые кислоты, Альдегиды, Кетоны*).

Единственный представитель α-альдегидокислот – глиоксалевая (глиоксиловая) к-та HC(O)COOH – гигроскопичная бесцв. вязкая жидкость. Получается окислением, напр. азотной к-той, этиленгликоля или гликолевой к-ты, а также восстановлением щавелевой к-ты на ртутном катоде. Альдегидная группа под влиянием соседней карбоксильной легко присоединяет нуклеоф. реагенты, в частности с H_2O образуется прочный гидрат $(HO)_2CHCOOH$ (т. пл. 98 °C; легко раств. в воде, трудно – в спирте и эфире, не раств. в углеводородах). Превращается в щавелевую и гликолевую к-ты в результате диспропорционирования: $2HC(O)COOH \rightarrow HOOCCOOH + HOCH_2COOH$. Применяется в произ-ве душистых (в т.ч. ванилина) и лек. в-в, красителей, для расщепления оксимов и гидразонов кетонов.

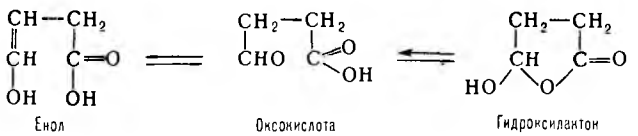
α-Кетокислоты получают окислением α-гидроксикислот. Важнейшая из них – пировиноградная (α-кетопропионовая) $CH_3COCOOH$ – бесцв. жидкость с резким запахом; т. пл. 13,6 °C, т. кип. 165 °C (с разл.), 65 °C/10 мм рт.ст.; d_4^{20} 1,27; раств. в воде, эфире, спирте. М.б. получена перегонкой винной к-ты над $KHSO_4$, из ацетилхлорида или 2,2-дихлорпропионовой к-ты. Легко отщепляет CO_2 или CO:

$$CH_3COCOOH \xrightarrow{\text{Биохим}} CH_3CHO + CO_2$$
$$CH_3COCOOH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3COOH + CO$$

Окисляется H_2O_2 в уксусную к-ту. Является важнейшим промежут. продуктом, связывающим превращения углеводов, белков и липидов (см., напр., *Трикарбоновых кислот цикл*). Применяется в произ-ве лек. в-в, напр. цинхофена (атофана).

β-А.- и к. неустойчивы и самопроизвольно декарбоксилируются. Специфич. метод синтеза β-оксокислот и их эфиров – конденсация сложных эфиров карбоновых к-т под действием Na или его алкоголятов (конденсация Гейтера – Клайзена): $RCH_2COOC_2H_5 + RCH_2COOC_2H_5 \rightarrow RCH_2COCHRCOOC_2H_5$. Ацетоуксусная (β-кетомасляная) к-та CH_3COCH_2COOH – вязкая жидкость; т. кип. 100 °C (с разл.); смешивается во всех соотношениях с водой, раств. в спирте, эфире. При слабом нагревании водных р-ров, подобно формилуксусной к-те $HC(O)CH_2COOH$, легко декарбоксилируется с образованием ацетона. Значительно устойчивее ее соли и особенно эфиры, из к-рых наиб. значение имеет этиловый эфир, т.н. *ацетоуксусный эфир*.

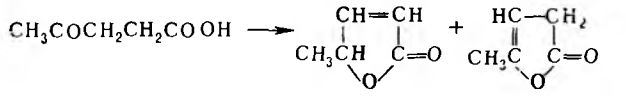
Для γ- и δ-А.- и к. характерны кето-енольная (как для ацетоуксусного эфира) и кольчато-цепная таутомерия, напр.:



γ-Кетокислота $CH_2=C(CH_3)COC(OCH_3)=CHCOOH$ (пенициллловая) в кристаллич. состоянии и в водном р-ре находится в форме гидроксилактона. Обладает св-вами антибиотиков. Простейший представитель γ-кетокислот – левулиновая (β-ацетилпропионовая) к-та $CH_3COCH_2CH_2COOH$; т. пл. 37 °C, т. кип. 246 °C; d_4^{20} 1,1335; n_D^{20} 1,396; хорошо раств. в воде, спирте, эфире, ароматич. углеводородах; pK_a 4,62 при 25 °C. Получается при нагревании фруктового или тростникового сахара с конц. HCl. М.б. синтезирована взаимод. натрийацетоуксусного эфира с эфиром хлоруксусной к-ты с послед. кетонным расщеплением продукта конденсации:

$$CH_3C(ONa)=CHCOOC_2H_5 + ClCH_2COOC_2H_5 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3COCH(COOC_2H_5)CH_2COOC_2H_5 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3COCH_2CH_2COOH$$

Левулиновая к-та не отщепляет самопроизвольно CO_2. Как и др. γ-оксокислоты, при нагревании с водоотнимающими ср-вами превращается в изомерные непредельные γ-лактоны (бутенолиды):



Применяется в произ-ве лек. ср-в, в гальванотехнике при хромировании, как флюс для пайки.

Большое биол. значение имеют α-кетодикарбоновые к-ты. Мезоксалевая (кетомалоновая) к-та $HOOCCOCOOH$ существует только в виде гидрата $(HO)_2C(COOH)_2$ (т. пл. 121 °C, с разл.; раств. в воде, спирте, эфире). Получается при гидролизе ее уреида, т. наз. аллоксана (образуется в организме при сахарном диабете), окислении малоновой или мочевой к-т, гидролизе диброммалоновой к-ты. Легко разлагается в водном р-ре на глиоксалевую к-ту и CO_2; обладает сильными восстановит. св-вами.

Щавелевоуксусная к-та $HOOCCOCH_2COOH$ является одновременно α- и β-кетокислотой. Неустойчива. В чистом виде существует исключительно в виде смеси *цис-* и *транс*-енольных форм – гидроксималеиновой и гидроксифумаровой к-т. В р-рах устанавливается равновесие между стереоизомерными енолами и кето-формой. Играет важную роль в углеводном обмене в живых организмах.

Лит. Браун Дж. М., в кн.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 4, М., 1983, с. 195–232.

Э. И. Троянский.

АЛЬДЕГИДЫ [сокр. от иоволат. al(cohol)dehyd(rogenatum) – алкоголь, лишенный водорода], орг. соед., содержащие альдегидную группу CHO. По номенклатуре ИЮПАК назв. А. производят прибавлением к назв. соответствующего углеводорода суффикса «аль» или к назв. углеводорода, содержащего на один атом С меньше, суффикса «карбальдегид»; в первом случае углерод альдегидной группы нумеруется цифрой 1, во втором – альдегидная группа в нумерацию цепи не включается. В полифункциональных соед. альдегидная группа обозначается приставкой «формил», напр. соед. $OCHCH_2CH(CHO)CH_2CHO$ наз. 1,2,3-пропантрикарбальдегид или 3-формилпентандиаль; нек-рые А. имеют тривиальные названия (см. табл.).

СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВ

Соединение	Название		Т. пл., °C	Т. кип., °C	d_4^{20}
	ИЮПАК	тривиальное			
CH_2O	Метаналь	Формальдегид, муравьиный А.	−92	−21	0,815
CH_3CHO	Этаналь	Ацетальдегид, уксусный А.	−123,5	20,16	0,778
C_2H_5CHO	Пропаналь	Пропионовый А.	от −81 до −80	48–49	0,806
C_3H_7CHO	Бутаналь	Бутиральдегид, масляный А	−99	74–75	0,804
$CH_2=CHCHO$	Пропеналь	Акролеин, акриловый А.	от −88 до −86,5	52,7	0,838
$CH_3CH=CHCHO$	2-Бутеналь	Кротоновый А	от −77 до −76	102	0,858 (15 °C)
C_6H_5CHO	Бензальдегид	—	−26	179	1,050

В ИК-спектрах А. характеристич. полосы поглощения $\nu_{C=O}$ лежат в области 1740–1720 $см^{-1}$ (алифатич. А.), 1715–1695 $см^{-1}$ (ароматич.), 1705–1685 $см^{-1}$ (α, β-непредельные); ν_{C-H} – в области 2880–2650 $см^{-1}$. Хим. сдвиг

альдегидного протона в спектрах ЯМР (^{1}H) – в области 9,4–9,7 м.д. (алифатич. А.) и 9,6–10,1 м.д. (ароматич.). Характерный дублет в спектрах ЯМР (^{13}C), обусловленный группой ^{13}CHO, – в области 190–205 м.д. (на 5–10 м.д. в более сильном поле, чем сдвиги ^{13}CO соответствующих кетонов). Электронные спектры содержат полосы с $\lambda_{макс}$ 290 нм для RCHO (R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7), 345 нм для акролеина и 327 нм для кротонового А. (во всех случаях $\varepsilon_\lambda \approx 15$–25); масс-спектры (RCHO) – пики, отвечающие ионам $(HCO)^+$, $(RCO)^+$ и R^+. Если А. имеют атомы Н в γ-положении, то для линейных соед. характерны пики при *m/e* 44, а для α-разветвленных – при *m/e* 44 + 12*n*, где *n* = 1, 2, 3...

А. – один из наиб. реакционноспособных классов орг. соединений. Низшие А. легко полимеризуются. По степени окисленности А. занимают промежут. положение между спиртами и карбоновыми к-тами, чем во многом определяются их св-ва. А. легко окисляются O_2 воздуха до к-т уже при хранении (промежут. продукт – пероксикислота):

$$RCHO \xrightarrow{O_2} RC(O)OOH \xrightarrow{RCHO} 2RCOOH$$

Восстанавливаются под действием H_2 (кат. – Pt или Ni), а также донорами гидрид-ионов, напр. $LiAlH_4$ и $NaBH_4$, в первичные спирты. При восстановлении ароматич. А. металлами или электрохимически получаются диарилзамещенные α-гликоли. Диспропорционируют с образованием спирта и к-ты: $2C_6H_5CHO + H_2O \rightarrow C_6H_5CH_2OH + C_6H_5COOH$ (р-ция Канниццаро) или сложного эфира: $2RCHO \rightarrow RCOOCH_2R$ (р-ция Тищенко). Восстанавливаются спиртами в присут. алкоголята Al (р-ция Меервейна – Понндорфа – Верлея): $RCHO + (CH_3)_2CHOH \rightleftarrows RCH_2OH + (CH_3)_2=O$. Ароматич. А. вступают в бензоиновую конденсацию.

Вследствие поляризации связи $\overset{\delta+}{>C}=\overset{\delta-}{O}$ А. способны присоединять по карбонильной группе нуклеофилы: воду, спирты, амины и др. Обычно А. значит. активнее в р-циях с нуклеофилами, чем кетоны. Наиб. легко реагирует формальдегид, к-рый в водном р-ре находится преим. в гидратированной форме. В спиртовом р-ре А. образуют последовательно полуацетали и ацетали: $RCHO + R'OH \rightarrow RCH(OR')OH \xrightarrow{R'OH} RCH(OR')_2$, при взаимод. с гидроксиламином – оксимы $RCH=NOH$, с гидразином – гидразоны $RCH=NNH_2$ и азины, с первичными аминами – основания Шиффа (азометины) $RCH=NR'$; со вторичными аминами А. RCH_2CHO дают енамины $RCH=CHNR'_2$. Из CH_2O и NH_3 в пром-сти получают гексаметилентетрамин (уротропин). Образование ацеталей и енаминов используется в синтезе как метод защиты альдегидной группы; р-ция А. с $NaHSO_3$, приводящая к кристаллич. аддуктам, – для выделения и очистки А.

Исключительно важна в орг. синтезе альдольная конденсация с образованием гидроксиальдегидов. Последние легко отщепляют воду, превращаясь в α,β-непредельные альдегиды (кротоновая конденсация):

$$2RCH_2CHO \xrightarrow{H^+ \text{ или } OH^-} RCH(OH)CH(R)CHO \xrightarrow{-H_2O} RCH=C(R)CHO$$

В сходных р-циях ароматич. А. с ангидридами карбоновых к-т (р-ция Перкина), а также алифатич. и ароматич. А. с эфирами малоновой к-ты (р-ция Кнёвенагеля) образуются соответственно α,β-непредельные кислоты или их эфиры, например:

$$RCHO + (CH_3CO)_2O \rightarrow RCH=CHCOOH + CH_3COOH$$

$$RCHO + CH_2(COOC_2H_5)_2 \rightarrow RCH=C(COOC_2H_5)_2 + H_2O$$

Конденсация А. с эфирами янтарной к-ты приводит к алкилиденянтарным к-там (р-ция Штоббе), с аминокислотами – к азлактонам (р-ция Эрленмейера – Плёхля). Нуклеоф. присоединение по карбонильной группе А. лежит в основе синтеза: спиртов – взаимод. А. с реактивами Гриньяра или другими металлоорг. соед., а также с ацетиленом (р-ция Реппе): $2CH_2O + HC\equiv CH \rightarrow HOCH_2C\equiv CCH_2OH$; β-аминокарбонильных соед. – взаимод. А. или кетонов с CH_2O и аминами (р-ция Манниха): $CH_3COCH_3 + CH_2O + (C_2H_5)_2NH \cdot HCl \rightarrow CH_3COCH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \cdot HCl + H_2O$; олефинов – конденсацией А. с алкилиденфосфоранами (р-ция Виттига): $RCH_2O + (C_6H_5)_3\overset{+}{P}-CH_2 \rightarrow RCH=CH_2 + (C_6H_5)_3PO$; глицидных эфиров – р-цией А. с эфирами α-галогенкарбоновых к-т (р-ция Дарзана):

$$RCHO + ClCH_2COOC_2H_5 \longrightarrow RCH\underset{O}{\diagup\diagdown}CHCOOC_2H_5$$

Карбонильная группа А. способна участвовать также в р-циях Анри, Кижнера – Вольфа, Лейкарта, Штреккера и др.

А. (гл. обр. CH_2O) реагируют как электроф. реагенты с олефинами, образуя 1,3-диоксаны и 1,3-гликоли (р-ция Принса), напр.:

$$(CH_3)_2C=CH_2 + CH_2O \xrightarrow{H^+} \text{1,3-диоксан} + (CH_3)_2C(OH)CH_2CH_2OH$$

Электроф. замещение в ароматич. ядре под действием А. приводит к арилкарбинолам. Р-ция CH_2O с фенолами лежит в основе произ-ва феноло-формальд. смол.

А., содержащие α-атом Н, легко образуют енолы и еноляты, к-рые реагируют как нуклеофилы при галогенировании их Br_2, N-бромсукцинимидом, SO_2Cl_2, при тиилировании дисульфидами, алкилировании и ацилировании алкил- и ацилгалогенидами.

При гомолитич. присоединении А. к олефинам, инициируемом пероксидами или O_2, образуются кетоны, при фотохим. р-ции А. с олефинами – оксациклобутаны (оксетаны), напр.:

$$CH_3CHO + CH_2=CH_2 \xrightarrow[Co(OAc)_2]{O_2} CH_3COCH_2CH_3$$

$$RCHO + R'CH=CH_2 \xrightarrow{h\nu} \text{оксациклобутан}$$

А. декарбонилируются (кат. – Rh) с образованием углеводородов.

К А. относятся важнейшие моно- и олигосахариды – глюкоза, лактоза и др. Содержатся А. в эфирных маслах, напр. цитраль – в лемонграссовом (до 80%) и кориандровом маслах, цитронеллаль – в цитронелловом (~ 30%) и эвкалиптовом, бензальдегид – в масле горького миндаля; плоды ванили содержат 1,5–3% ванилина.

Дегидрирование спиртов над Ag, Cu или монохромовыми катализаторами – наиб. общий пром. метод произ-ва А. (в осн. формальдегида и А. состава C_5 и выше). Ацетальдегид производят гл. обр. окислением этилена, а также каталитич. гидратацией ацетилена (р-ция Кучерова), акролеин – окислением пропилена, пропионовый и масляный А. – гидроформилированием соотв. этилена и пропилена. А. синтезируют в пром-сти также каталитич. восстановлением карбоновых к-т (гл. обр. высших) муравьиной к-той, гидролизом дигалогенозамещенных углеводородов.

Препаративные методы получения А.: окисление спиртов хроматами или кетонами в присут. алкоголятов Al (р-ция Оппенауэра); озонолиз олефинов; восстановление разл. производных карбоновых к-т, напр. хлорангидридов – H_2 в присут. Pd (р-ция Розенмунда), нитрилов – гидридами металлов с послед. гидролизом образующихся альдиминов и т.п.; взаимод. реактивов Гриньяра с ортомуравьиным эфиром; перегруппировка аллилвиниловых эфиров (перегруппировка Клайзена); окисление 1,2-гликолей иодной к-той или $(CH_3COO)_4Pb$, а также р-ции Даффа, Нефа, Раймера – Тимана, Соммле, синтезы Гаттермана и Гаттермана – Коха.

Для качеств. определения А. обычно применяют р-р $AgNO_3$ в избытке водного р-ра NH_3 (образование серебряного зеркала) или реактив Фелинга – щелочной р-р, содержащий $CuSO_4$ и соль винной к-ты (выделение красного осадка Cu_2O). Эти реагенты не взаимодействуют с кетонами.

А. применяют для получения спиртов (бутиловых, 2-этилгексанола, пентаэритрита и др.), карбоновых к-т и их производных (напр., уксусной, надуксусной, уксусного ангидрида, винилацетата, γ-ацетопропилацетата), полимеров, антиоксидантов, пиридиновых оснований и др. А, содержащие 8–12 атомов С,– душистые в-ва. Наиб. объем мирового произ-ва А. (неск. млн. т/год) приходится на альдегиды $C_1 - C_4$.

А раздражают слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, вредно влияют на нервную систему С увеличением числа атомов углерода в молекуле раздражающее действие ослабевает. Ненасыщенные А обладают более сильным раздражающим действием, чем насыщенные.

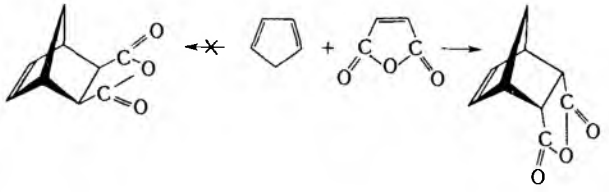
См. также *Акролеин, Анисовый альдегид, Ацетальдегид, Бензальдегид, Коричный альдегид, Масляный альдегид, Пропионовый альдегид, Салициловый альдегид, Формальдегид* и др.

Лит Робертс Д Д, Касерио М К, Основы органической химии, пер с англ, т 2, М, 1978, Бюлер К, Пирсон Д, Органические синтезы, пер с англ, ч 2, М, 1973, с 51–91, Бреттль Р, в кн Общая органическая химия, пер с англ, т 2, М, 1982, с 488–569, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 1, N Y – [a o], 1978, p 790–98

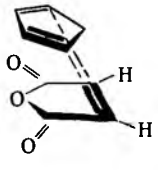
М Г Виноградов

АЛЬДЕРА ПРАВИЛА, эмпирич правила, позволяющие предсказывать конфигурацию молекул, образующихся в нек-рых р-циях присоединения.

1. При диеновом синтезе в переходном состоянии молекулы диена и диенофила ориентированы т. обр., что двойные связи диена оказываются сближенными с ненасыщенными активирующими группами диенофила. В соответствии с этим правилом в приводимой ниже р-ции образуется не *экзо*-, а *эндо*-аддукт:



Ориентация молекул диена и диенофила при образовании активир. комплекса (переходного состояния) показана ниже:



Поскольку *экзо*-аддукты обычно термодинамически более стабильны, р-ция в условиях термодинамич. контроля может приводить к кажущемуся нарушению правила. Напр., фуран с малеиновым ангидридом дает *экзо*-аддукт, к-рый, однако, является результатом изомеризации первоначально образовавшегося *эндо*-аддукта.

Объяснение этого правила базируется на теории возмущений: преимущественное *эндо*-присоединение связывают с вторичными орбитальными взаимод. фрагментов диена и диенофила. Правило используют для предсказания конфигурации сложных полициклич. структур. Иногда его наз. правилом накопления ненасыщенности.

2. Реагент атакует sp^2-гибридный атом углерода производных норборнена типа I и II в *эндо*-положение. Нарушения правила м.б. обусловлены стерич. экранированием атаки заместителями в положении 7 норборнена (III). Это



I II III

правило объясняется вторичными орбитальными взаимод. фрагментов норборнена и реагента либо неплоской конфигурацией фрагмента, содержащего sp^2-гибридный атом.

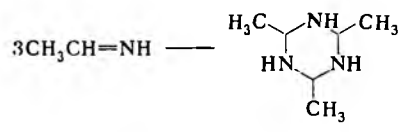
Правила предложены К. Альдером и Г. Штейном в 1935.

Н С Зефиров

АЛЬДИМИ́НЫ И КЕТИМИ́НЫ, производные альдегидов и кетонов, в к-рых атом кислорода карбонильной группы замещен иминогруппой =NH. Общая ф-ла альдиминов – RCH=NH, кетиминов – RR′C=NH.

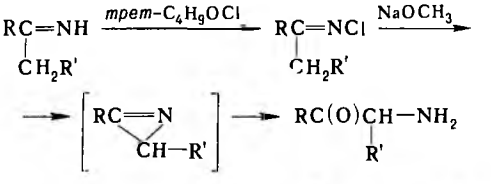
Назв. А. и к. производят от назв. двухвалентного радикала RR′C= прибавлением слова «амин» или от названия соед. $RR'CH_2$ присоединением суффикса «имин» (либо префикса «имино»), напр. CH_3CH=NH – этилиденамин или этанимин. Применяются также традиц. назв., образованные от назв. альдегидов или кетонов, напр. CH_3CH=NH – ацетальдимин, $(C_6H_5)_2C$=NH – дифенилкетимин, или бензофенонимин.

А и к.– жидкие или твердые в-ва; не раств. в воде, раств. в орг. р-рителях. Производные альдегидов и низших алифатич. кетонов неустойчивы, легко тримеризуются, напр.:

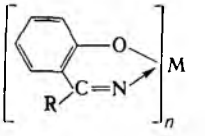


Длина связи C=N 0,129–0,131 нм, энергия 6 кДж/моль; расчетное значение μ $3{,}0 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. ИК-спектр: ν_{NH} 3400–3300 $см^{-1}$, $\nu_{C=N}$ 1650–1640, 1635–1620 и 1603 $см^{-1}$ соотв. для алифатич., жирноароматич. и ароматич. кетиминов.

А. и к.– слабые основания (напр., для дифенилкетимина pK_a 7,18); образуют с к-тами в безводной среде иминиевые соли, напр. $(C_6H_5)_2C{=}\overset{+}{N}H_2Cl^-$. При взаимод. с алкилгалогенидами превращаются в N-замещенные А. и к.– основания Шиффа RR′C=NR″, при ацилировании – в N-ацилпроизводные RR′C=NCOR″, при р-ции с гипохлоритами – в неустойчивые N-хлорпроизводные, перегруппировывающиеся в α-аминокетоны:

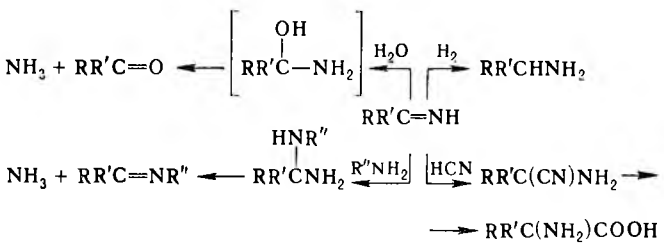


С солями металлов А. и к. образуют внутрикомплексные соединения [особенно прочные, если в исходных молекулах содержится протонодонорная группа в β- (или *орто*)-положении к группе C=N], например:



R=H, CH_3; n=2,3; M=Ni, Co, Cu, Zn, Pd, Tl

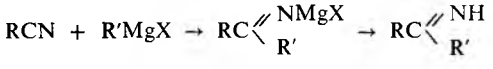
Нуклеофилы присоединяются к А. и к. (особенно легко к соответствующим иминиевым солям) по связи C=N. Схема нек-рых превращений А. и к. приведена ниже:



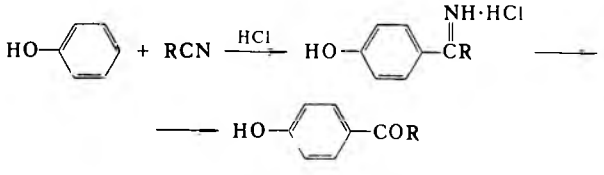
Р-цию с HCN используют для лаб. и пром. получения аминокислот (см. также *Штреккера реакции*).

Альдимины синтезируют восстановлением нитрилов: действием $SnCl_2$ в присут. HCl в среде эфира (р-ция Стефена); комплексными гидридами металлов $NaAlH_4$, $NaBH_4$, $NaAl(C_2H_5O)_3H$; водородом на катализаторах. Последнюю реакцию удается остановить на стадии образования альдиминов, если возникает комплекс альдимина с катализатором (как, например, при получении салицилальдимина).

Кетимины синтезируют присоединением к нитрилам металлоорг. соед. (Mg, Li, Zn, Al), напр.:



А. и к. получают также взаимод. фенолов и их эфиров с HCN или нитрилами (кат.–хлориды Zn, Cu, Fe):



R=H, Alk, Ar

Гидролизом образовавшихся продуктов в пром-сти получают альдегиды и кетоны (см. также *Гаттермана синтез*, *Хёша реакция*).

Ароматические кетимины получают: пропусканием NH_3 через расплав кетона или взаимодействием NH_3 и кетона в присутствии ThO_2; р-цией кетонов с фосфинимидами (Штаудингера р-ция):

$$RR'CO + Ph_3P{=}NH \rightarrow RR'C{=}NH;$$

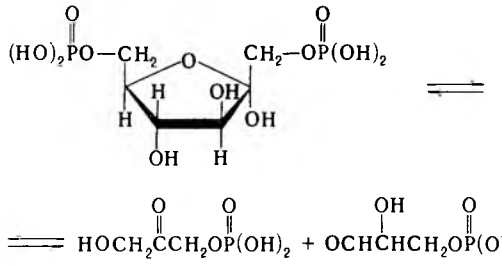
взаимод. NH_3 с дигалогенпроизводными кетонов, напр. с дифенилдихлорметаном $(C_6H_5)_2CCl_2$.

А. и к. определяют: титрованием хлорной к-той в неводных средах (хлороформ, диоксан, ацетонитрил); по колву карбонильных соед., образующихся при гидролизе; полярографически.

А. и к.–промежут. продукты нек-рых р-ций (напр., Лейкарта, Соммле). Ароматич. А. и к., содержащие в *орто*-положении гидроксигруппу (напр., салицилальдимин, *о*-гидроксиацетофенонимин),–хелатообразующие агенты. Комплексы этих А. и к. с Cu или Co–катализаторы окисления фенолов кислородом до хинонов, комплексы с Ti или W–сокатализаторы полимеризации непредельных соед. на алюминийорг. соединениях.

Лит Зильберман Е Н, Реакции интрилов, М, 1972; Общая органическая химия, пер с англ, т 3, М, 1982, с 476–646 *Д В Иоффе*

АЛЬДОЛАЗЫ, ферменты класса лиаз, катализирующие альдольную конденсацию и обратную ей р-цию. Молекулы А. класса I состоят из 4 субъединиц одинаковой мол. массы (по 30–40 тыс.). Проявляют оптим. каталитич. активность при pH 7,0–9,0, инактивируются $NaBH_4$. Для А. из ряда источников определена первичная структура. Наиб. изученный и распространенный представитель–фруктозобисфосфат-альдолаза, к-рая при гликолизе катализирует расщепление по одинаковой схеме фруктозо-1,6-дифосфата и фруктозо-1-фосфата, напр.:



В обратной р-ции фермент обладает абс. специфичностью только в отношении дигидроксиацетонфосфата, тогда как глицеральдегид-3-фосфат м.б. заменен другим соед. сходной структуры. На промежуточной стадии субстрат образует шиффово основание с ε-аминогруппой лизина, находящегося в активном центре. А. теряют активность при модификации не менее 11 остатков цистеина из 32.

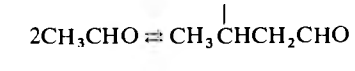
А. класса I содержатся в тканях животных, у высших растений, а также у нек-рых видов бактерий (напр., Pertococcus aerogenes). Ткани млекопитающих содержат три изофермента фруктозобисфосфат-альдолазы (отличаются строением молекулы), характерных для скелетных мышц, печени или мозга. При злокачеств. перерождении печени в ней происходит замена своего изофермента на другой, что используется для диагностич. целей.

Молекулы А. класса II состоят из двух субъединиц общей мол. м. 65–80 тыс. Для них характерна узкая область pH, в к-рой они проявляют оптим. каталитич. активность; оптимальный pH существенно зависит от того, из какого организма выделен фермент. Для проявления каталитич. св-в необходимо присутствие ионов Zn^{2+}, Ca^{2+} и Fe^{2+}. Ионы K^+ активируют, а этилендиаминтетрауксусная к-та ингибирует эти ферменты. А. класса II не катализируют расщепление фруктозо-1-фосфата. Содержатся в дрожжах, грибах, бактериях и водорослях.

При недостатке в организме определенных типов А. развивается наследств. заболевание–непереносимость фруктозы.

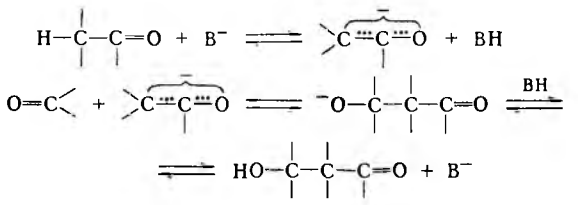
Лит Rutter W Y [a o], в кн Methods in enzymology, v 9, N Y–L, 1966, p 479–98, Morse D E, Horecker B L, в кн Advances in enzymology and related areas of molecular biology, v 31, N Y–[a o], 1968 p 125–81, Horecker B L, Tsolas O, Lai C Y, в кн The enzymes, 3 ed, v 7, N Y, 1972, p 213–58 *В И Муронец*

АЛЬДО́ЛЬНАЯ КОНДЕНСА́ЦИЯ, взаимод. двух молекул альдегида или кетона (одинаковых или разных) в присут. к-т или оснований с образованием β-гидроксиальдегидов (альдолей), напр.:

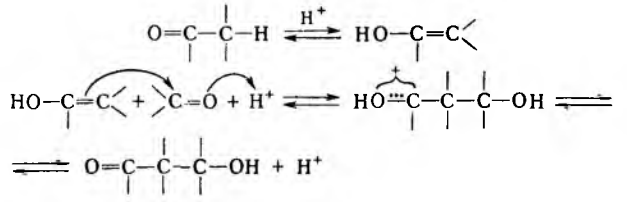


Р-ция обратима и может осуществляться только при наличии хотя бы у одного реагента атома H в α-положении к карбонильной группе. Кетоны реагируют значительно труднее альдегидов.

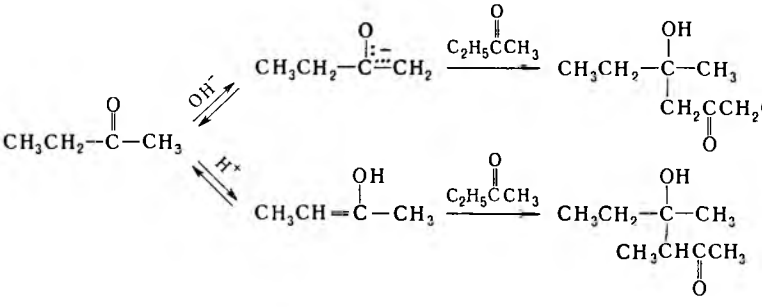
Щелочной катализ А. к. включает стадию образования сильного нуклеофила–енолят-аниона и осуществляется по след. схеме (B^-–основание):



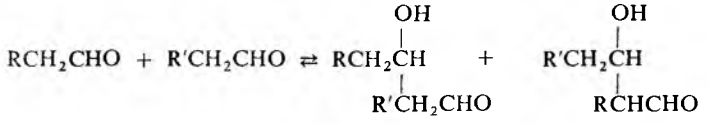
При кислотном катализе нуклеоф. атаку на вторую молекулу карбонильного соед. осуществляет енол:



В случае несимметричных кетонов природа катализатора может влиять на преим. направление р-ции:

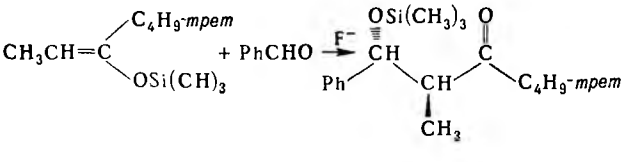


А. к. двух разл. альдегидов или кетонов наз. перекрестной. При этом возможно образование смеси разл. альдолей, напр.:



Р-ция региоселективна, если одно из двух соед., к-рое берут в избытке, не содержит атома Н в α-положении к карбонильной группе. Если молекула енолята имеет объемные заместители и процесс проводят при низких т-рах, А. к. характеризуется высокой стереоселективностью. Так, при взаимод. *трет*-бутилэтилкетона последовательно с диизопропиламидом Li и бензальдегидом образуется альдоль *эритро*-PhCH(OH)CH(CH_3)C(O)C(CH_3)$_3$ (выход 100%), а при использовании вместо *трет*-бутилэтилкетона мезитилэтилкетона – *трео*-PhCH(OH)CH(CH_3)C(O)C_6H_2(CH_3)$_3$ (выход 92%).

Для получения альдолей, особенно при применении ароматич. альдегидов, широко используют р-цию триметилсилиловых эфиров енолов с карбонильными соед. в присут. катализатора, напр. $TiCl_4$, F^-:



Побочные р-ции при А. к. – отщепление от альдоля, особенно при кислотном катализе, одной молекулы H_2O с образованием α,β-ненасыщенного карбонильного соед. (*кротоновая конденсация*) и вовлечение самого альдоля в конденсацию с др. карбонильными соединениями.

А. к. используется для пром. получения бутанола, 2-этилгексанола и пентаэритрита, а также в препаративном синтезе прир. соединений. См. также *Бутлерова реакция*.

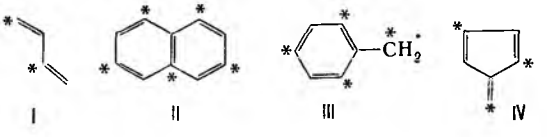
Р-ция открыта Ш. Вюрцем в 1872.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 600–602, 723–28; Nielsen A.T., Houlihan W.J., The aldol cendensation, N.Y., 1968 (Organic reactions, v. 16). *Н.В. Лукашев.*

АЛЬДО́НОВЫЕ КИСЛО́ТЫ, см. *Моносахариды.*

АЛЬТЕРНА́НТНЫЕ СОПОЛИМЕ́РЫ (от лат. alternans, род. падеж alternantis – чередующийся, перемежающийся) (чередующиеся сополимеры), сополимеры эквимолярного состава с регулярным чередованием различных мономерных звеньев в макромолекуле. Подробнее см. *Сополимеры.*

АЛЬТЕРНА́НТНЫЕ УГЛЕВОДОРО́ДЫ, содержат сопряженную систему π-связей, атомы углерода к-рой м.б. помечены произвольной меткой (обозначена звездочкой) т. обр., чтобы помеченные атомы имели в кач-ве непосредств. соседей только непомеченные, а последние соседствовали только с помеченными. Примеры А.у.: бутадиен (ф-ла I), нафталин (II), бензильный радикал (III). Фульвален (ф-ла IV) не относится к А.у. В зависимости от числа атомов С различают четные и нечетные А.у. Понятие об А.у. было введено для упрощения квантовохим. расчетов; позднее оказалось, что А.у. обладают рядом специфич. св-в.



Порядки связей между двумя помеченными или непомеченными атомами А.у. равны нулю; при этом π-электронная плотность на каждом атоме С нейтральной молекулы равна 1. Молекулярные орбитали (МО) четных А.у. являются парными – каждой связывающей МО соответствует разрыхляющая. МО характеризуются равными по абс. величине, но противоположными по знаку коэф. при атомных орбиталях. Влияние заместителя, находящегося в помеченном положении, проявляется во всех др. помеченных положениях сильно, а в непомеченных – очень слабо. Потенциалы окисления А.у. прямо пропорционально связаны с потенциалами восстановления. Катион- и анион-радикалы одного и того же А.у. имеют сходные электронные спектры и спектры ЭПР. Понятие об А.у. используют для предсказания реакц. способности орг. соед. с сопряженными связями.

Лит.: Базилевский М.В., Методы молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул., М., 1969, с. 77–83; Яновская Л.А., Современные теоретические основы органической химии, М., 1978, с. 77–85. *З.В. Тодрес.*

АЛЬТЕРНАТИ́ВНЫЕ ТО́ПЛИВА (от лат. alter – другой, один из двух), получают в осн. из сырья ненефтяного происхождения, применяют для сокращения потребления нефти с использованием (после реконструкции) энергопотребляющих устройств, работающих на нефтяном топливе. Осн. виды А.т.: сжиженные и компримированные горючие газы; спирты, продукты их переработки и смеси с бензином; топливные смеси; искусств. жидкое топливо; водород (см. *Водородная энергетика*).

Сжиженные и компримированные горючие газы – углеводородные газы C_3 и C_4 (пропан-бутановые фракции, получаемые переработкой нефтяных попутных и прир. газов), а также метан, используемый в чистом

виде и в составе прир газа или продукта газификации твердых топлив Осн достоинства – высокая теплота сгорания, экологич безвредность продуктов сгорания, недостаток – необходимость применения спец оборудования для сжижения, сжатия, хранения (при низких т-рах), распределения и транспортирования Используются как пром топливо и наряду со сжиженным и сжатым прир газом как топливо для коммунально-бытовых целей

Спирты, продукты их переработки и спиртобензиновые смеси Наиб перспективны низшие алифатич спирты – этанол и особенно метанол, к-рые благодаря высоким октановым числам и небольшому загрязнению атмосферы выхлопными газами могут использоваться как автомобильное топливо непосредственно или в смесях с бензином Достоинство этанола – доступность сырьевых ресурсов (см *Этиловый спирт*), метанола – горит при более низкой т-ре, чем бензин, недостатки метанола – низкая теплота сгорания (примерно вдвое меньше, чем у бензина), высокая токсичность Интерес к метанолу быстро возрастает по след причинам синтез-газ, из к-рого гл обр производят метанол, м б получен конверсией любого углеродсодержащего сырья, в т ч прир газа, нефтяных остатков и углей, синтез метанола освоен в крупных масштабах, из него получают высокооктановый бензин, высокооктановые добавки к нему (метил-*трет*-амиловый и метил-*трет*-бутиловый эфиры), др виды топлив, напр дизельные (см также *Метиловый спирт*)

Для повышения детонационной стойкости топлива и, следовательно, мощности двигателей внутр сгорания применяют гомог смеси метанола или этанола с бензином (3–15% спирта), т наз спирто-бензиновые смеси Трудная проблема при использовании этих смесей – предотвращение их расслаивания при пониж т-рах в зимнее время (стабилизаторы смесей – высшие спирты)

Топливные смеси Начато использование водно-топливных эмульсий (80–85% дизельного топлива, остальное – вода) для транспортных дизельных двигателей, а также метанольно-угольных, углемасляных, водно-угольных, водно-углемазутных и др смесей вместо жидкого котельного топлива (мазута) или угля (напр, на тепловых электростанциях либо на речном транспорте) Указанные смеси легко воспламеняются, имеют высокую теплоту сгорания, хорошо перекачиваются по трубопроводам и легко распыляются топочными форсунками Стабильность их при хранении и транспортировании обеспечивается введением ПАВ Масштабы применения топливных смесей определяются разницей в ценах на мазут и уголь

Искусственное жидкое топливо Получают переработкой (напр, гидрогенизацией, термич растворением, полукоксованием) твердых горючих ископаемых – угля, сланцев, торфа, а также газификацией их с послед синтезом из CO и H_2 (см *Фишера – Тропша синтез*) Кроме того, сырьем для произ-ва искусств жидкого топлива могут служить разл битуминозные породы (см также *Битуминозные пески Газификация твердых топлив Гидрогенизация угля Полукоксование Синтетическое жидкое топливо*)

Лит Кричко А А Лебедев В В Фарберов И Л Нетопливное использование углеи М 1978 Лому Л Уильямс А Ф Заменители природного газа Производство и свойства пер с англ М 1979 Химические вещества из угля, пер с нем М 1980 *И Р Черный*

АЛЬФА-РАСПАД, см *Радиоактивность*

АЛЮМИНАТЫ, соединения типа оксидов состава $mM_xO_y \cdot nAl_2O_3$ (M – металл или металлы в степени окисления +1, +2 или +3), а также гидроксо- и оксоалюминаты – комплексные соли, в к-рых гидроксо- и оксогруппы связаны с атомом Al, образуя анионный комплекс, напр *бис*-(гексагидроксоалюминат) тристронция $Sr_3[Al(OH)_6]_2$, гексагидроксооксодиалюминат дикалия $K_2[Al_2O(OH)_6]$ Многие А типа двойных оксидов, напр $LaAlO_3$, $NaAlO_2$, могут рассматриваться как соли $Al(OH)_3$ или AlOOH, проявляющих в этих случаях кислотные св-ва

Щелочные металлы образуют А состава $MAlO_2$ MAl_5O_8, $MAl_{11}O_{17}$ и $MAl_{13}O_{20}$ (см табл) А типа $MAlO_2$ (кроме $LiAlO_2$) хорошо раств в р-рах щелочей, в воде гидролизуются до $Al(OH)_3$ Щелочные р-ры содержат комплексные ионы $[Al(OH)_4]^-$ и более сложные полимерные анионы Из этих р-ров кристаллизуются гидроксо- и оксогидроксоалюминаты, состав к-рых определяется концентрацией щелочи и т-рой В отличие от др щелочных металлов Li образует не гидроксоалюминат, а труднорастворимый двойной гидроксид $[LiOH\ 2H_2O][2Al(OH)_3]$, к-рый при взаимод с к-тами дает двойные гидроксосоли Al – Li

К А металлов II группы относятся *шпинели* – соед общей ф-лы MAl_2O_4 с кубич кристаллич решеткой Они встречаются в природе в виде минералов, напр $MgAl_2O_4$ – благородная *шпинель*, $ZnAl_2O_4$ – ганит, $BeAl_2O_4$ – хризоберилл Кроме шпинелей, для Ca, Sr и Ba известны А др состава, напр $Ca_3Al_2O_6$, $Sr_4Al_2O_7$, $Ba_3Al_2O_6$, $SrAl_4O_7$, $BaAl_{12}O_{19}$ При взаимод алюминатов Ca, Sr и Ba (типа оксидов) с водой образуются гидроксоалюминаты Известны также двойные гидроксиды Al – Mg и Al – Ca, структура к-рых построена из чередующихся слоев гидроксидов Al и соответствующего металла При замещении части групп OH на др анионы образуются двойные гидроксосоли Эти соед осаждаются, напр, при взаимод щелочей с р-рами, содержащими соли Al и Mg

Среди А РЗЭ известны соед состава $MAlO_3$ (характерны для всех РЗЭ), $M_4Al_2O_9$, $M_3Al_5O_{12}$, $MAl_{11}O_{18}$, двойные А, к-рые включают РЗЭ и металл II группы, напр $CaYAlO_4$, MgM_3AlO_7, $SrMAlO_4$ Соед $MAlO_3$ имеют искаженную структуру перовскита (кубич кристаллич решетка) А состава $M_4Al_2O_9$ изоструктурны, кристаллизуются в моноклинной сингонии (пространств группа $P2_1/c$) Соед $M_3Al_5O_{12}$ кристаллизуются в кубические сингонии (типа граната)

А типа оксидов тугоплавки, А РЗЭ характеризуются высокой твердостью (~ 8 по Моосу), плотностью, стойкостью к действию к-т Такие А могут быть получены твердофазным синтезом из оксидов или разложением солей (нитратов, карбонатов и др) при 1400–1800 °C А РЗЭ состава $MAlO_3$ синтезируют осаждением аммиаком гидроксосоединений из р-ров нитратов с послед прокаливанием осадков Гидроксоалюминаты щелочных металлов м б получены взаимод р-ра щелочи с $Al(OH)_3$

Натрия алюминат – промежут продукт в произ-ве глинозема, протрава при крашении тканей и др *Кальция алюминаты* – компоненты вяжущих материалов, в т ч портландцемента Шпинели используют в произ-ве огнеупорных материалов, а также как полудрагоценные камни, А РЗЭ и металлов II группы применяют в произ-ве электрокерамики, материалов для деталей радиоэлектроники, $YAlO_3$ – лазерный материал

Лит Еремин Н И Волохов Ю А Миронов В Е «Успехи химии 1974 т 43 № 2 с 224-51 Данилов В П Лепешков И Н *в сб* 12 и Мен

СВОЙСТВА АЛЮМИНАТОВ

Соединение	Кристаллич решетка	Параметры ячейки (длины ребер нм)	Т пл °C	Плотн г/см³
β-$NaAlO_2$	Ромбич	$a = 0\,537$ $b = 0\,521$ $c = 0\,707$	1800	2 693
α $LiAlO_2$	Ромбоэдрич	$a = 0\,5006$ $\alpha = 32\,50$	900*	3 38
γ $LiAlO_2$	Тетрагон	$a = 0\,5181$ $c = 0\,6290$	1610–1700	2 56
$LiAl_5O_8$	Кубич	$a = 0\,7908$	~2000	3 606
$Ca_3Al_2O_6$	Кубич	$a = 1\,5262$	1535	3 00
$MgAl_2O_4$	Кубич	$a = 0\,809$	2135	3 6
$LaAlO_3$	Ромбоэдрич	$a = 0\,5357$ $\alpha = 60\,1°$	2373	5 84
$LaAl_{11}O_{18}$	Гексагон	$a = 0\,5556$ $c = 2{,}2030$	1925	4 03
$YAlO_3$	Ромбич	$a = 0\,5180$ $b = 0\,5330$ $c = 0\,7375$	2150	5 35
$Y_3Al_5O_{12}$	Кубич	$a = 1\,2007$	2213	4 55
$Sm_4Al_2O_9$	Моноклинная	$a = 0\,762$ $b = 1\,068$ $c = 1\,115$ $\beta = 108\,5°$	2250	—

* Т-ра полиморфного перехода

делеевский съезд по общей и прикладной химии Неорганическая химия в 1 М 1981 с 29–30 Соединения редкоземельных элементов Системы с оксидами элементов I–III групп М 1983 с 160 209 *В П Данилов*

АЛЮМИНИЙ (от лат alumen, род падеж aluminis – квасцы, лат Aluminium) Al, хим элемент III гр периодич системы, ат н 13, ат м 26,98154 В природе один стабильный изотоп ^{27}Al Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов 215 10^{-25} м^2 Конфигурация внеш электронной оболочки $3s^23p$, степень окисления +3, менее характерны +1 и +2 (только выше 800 °С в газовой фазе), энергия ионизации $Al^0 \rightarrow Al^+ \rightarrow Al^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ соотв 5,984, 18,828, 28,44 эВ, сродство к электрону 0,5 эВ, электроотрицательность по Полингу 1,5, атомный радиус 0,143 нм, ионный радиус Al^{3+} (в скобках указаны координац числа) 0,053 нм (4), 0,062 нм (5), 0,067 нм (6)

Содержание А в земной коре 8,8% по массе По распространенности в природе занимает четвертое место среди всех элементов (после О, Н и Si) и первое среди металлов, в своб виде не встречается Важнейшие минералы боксит, представляющий собой смесь гидроксидов А – диаспора и бемита AlOOH и гиббсита (гидраргиллита) $Al(OH)_3$ (крупнейшие месторождения в Австралии, Бразилии, Гвинее и на Ямайке, пром месторождения имеются также в СФРЮ, Греции, ВНР, Франции и СССР), алунит, или квасцовый камень $(Na, K)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH_3)$ (осн месторождения в СССР, ЧССР, Италии), нефелин $(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (осн месторождения в СССР, Гренландии, Норвегии, Швеции, Кении)

Свойства. А – серебристо-белый легкий металл, кристаллич решетка кубич гранецентрированная ($a = 0{,}40403$ нм, $z = 4$, пространств группа $Fm3m$) Т пл 660 °С, т кип ок 2452 °С, плотн А 99,996%-ной чистоты 2,6989 (20 °С) и 2,289 (1000 °С) г/см^3, C_p^0 24,35 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{пл}$ 10,9 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 302,13 кДж/моль, S^0_{298} 28 Дж/(моль К), давление пара (Па) 0,266 (660 °С), 13,3 (1123 °С), 133 (1279 °С), температурный коэф линейного расширения 24,58 10^{-6} К$^{-1}$ (20–200 °С), теплопроводность 1,24 10^{-3} Вт/(м К), ρ 0,0265 мкОм м, для А 99,85%-ной чистоты η (Н с/м^2) 2 10^{-3} (800 °С), 1,5 10^{-3} (900 °С), 1,3 10^{-3} (1000 °С), γ (на границе с Ar) 0,86 Н/м (700–750 °С) А слабо парамагнитен Стандартный электродный потенциал Al^{3+}/Al^0 −1,663 В в кислой среде и −2,35 В в щелочной Модуль упругости 7 10^3 МПа, для отожженного металла твердость по Бринеллю 170 МПа, для холоднокатаного 270 МПа, $\sigma_{раст}$ соотв 50 и 115 МПа, относит удлинение 49 и 5,5% При охлаждении ниже 120 К прочностные св-ва А в отличие от большинства металлов возрастают, а пластические не изменяются

На воздухе А покрывается тонкой прочной беспористой пленкой Al_2O_3, защищающей металл от дальнейшего окисления и обусловливающей его высокую коррозионную стойкость По этой же причине А не реагирует с конц HNO_3 Техн А легко взаимод с разбавленными соляной к-той H_2SO_4 и HNO_3, образуя соли А легко реагирует со щелочами, давая *алюминаты*

При 25 °С А образует с хлором, бромом и иодом соотв *алюминия хлорид* $AlCl_3$, бромид $AlBr_3$ и иодид AlI_3, при 600 °С с фтором – *алюминия фторид* AlF_3 Бромид – бесцв расплывающиеся на воздухе кристаллы, т пл 97 °С, т кип 255 °С, $\Delta H^0_{обр}$ – 514 кДж/моль, раств в воде, спирте, CS_2, ацетоне Иодид – светло-коричневые расплывающиеся на воздухе кристаллы, т пл 180 °С, т кип 360 °С, $\Delta H^0_{обр}$ – 309 кДж/моль, раств в воде, спирте, эфире, CS_2

Порошкообразный А выше 800 °С образует с азотом *алюминия нитрид* AlN При взаимод атомарного Н с парами А при −196 °С получается гидрид $(AlH)_x$ ($x = 1, 2$), стабильный до −76 °С, $(AlH_3)_x$, синтезированный взаимод $AlCl_3$ с $Li[AlH_4]$, – бесцв аморфный порошок, разлагается на элементы выше 100 °С, водой гидролизуется А реагирует с S выше 200 °С, давая сульфид Al_2S_3 – бесцв кристаллы, т пл 1120 °С, т возг 1550 °С (в токе N_2), $\Delta H^0_{обр}$ −723 кДж/моль, разлагается водой, к-тами С фосфором при 500 С А образует фосфид AlP – желтовато-серые кристаллы, устойчивые до 1000 °С, $\Delta H^0_{обр}$ −121 кДж/моль, разлагается к-тами и щелочами При взаимод расплавленного А с В образуются бориды AlB_2 и AlB_{12} – желто-серые или коричневые кристаллы, т пл 2200 °С, не разлагаются водой и к-тами

Выше 800 °С могут образовываться соед Al(I), напр $Al_2X_3 + 4Al \rightleftarrows 3Al_2X$ (X = O, S, Se)

С рядом металлов и неметаллов А образует сплавы (см *Алюминия сплавы*), в к-рых содержатся интерметаллич соед – алюминиды, обычно весьма тугоплавкие (как правило, т пл выше 1000 °С) и обладающие высокой твердостью (напр, твердость по Бринеллю для $CuAl_2$ и $CrAl_7$ ок 5000 МПа, для $TiAl_3$ ок 7000 МПа, для $FeAl_3$ ок 10000 МПа) и жаропрочностью Алюминиды выполняют роль модификаторов сплавов и придают изделиям высокие мех св-ва

Получение и переработка. А получают электролизом р-ра глинозема (техн Al_2O_3) в расплавленном криолите $Na_3[AlF_6]$ (см *Алюминия фторид*) при 960–970 °С Состав электролита 75–90% по массе $Na_3[AlF_6]$, 5–12% AlF_3, 2–10% CaF_2, 1–10% Al_2O_3, молярное отношение NaF AlF_3 = 2,20–2,85. Пром комплекс по получению А включает произ-во глинозема из алюминиевых руд (см об этом *Алюминия оксид*), криолита и др фторидов, углеродистых анодных и футеровочных материалов и собственно электролитич получение А

Электролиз глинозема ведут в аппаратах, катодом в к-рых служит подина ванны, анодом – предварительно обожженные угольные блоки или самообжигающиеся электроды, погруженные в расплавленный электролит В расплаве протекают след р-ции

$$Na_3[AlF_6] \rightleftarrows 3Na^+ + 2F^- + AlF_4^-$$

$$AlF_4^- \rightleftarrows F^- + AlF_3$$

$$AlF_3 \rightleftarrows F^- + AlF_2^+$$

$$AlF_2^+ \rightleftarrows F^- + AlF^{2+}$$

$$AlF^{2+} \rightleftarrows F^- + Al^{3+}$$

$$Al_2O_3 \rightleftarrows AlO^+ + AlO_2^-, \quad AlO_2^- \rightleftarrows Al^{3+} + 2O^{2-}$$

$$AlO^+ \rightleftarrows Al^{3+} + O^{2-}, \quad Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$$

$$2O^{2-} - 4e \rightarrow O_2$$

Жидкий А накапливается на подине ванны, на аноде выделяется O_2, образующий с его материалом CO и CO_2 Плотность тока на аноде 0,7–0,9 А/см^2, на катоде 0,4–0,5 А/см^2, для разл типов электролизеров сила тока составляет 100–250 кА, рабочее напряжение 4,2–4,5 В (поддерживается автоматически), на получение 1 т чернового А расходуется 14–16 тыс кВт ч электроэнергии, 1,92–1,95 т Al_2O_3, 0,5–0,6 т анодного материала, суточная производительность ванны средней мощности от 550 до 1200 кг А отбирают из электролизера один раз в 1–2 сут

А высокой чистоты (не более 0,05% примесей) получают электролитич рафинированием чернового А, содержащего до 1% примесей, в кач-ве электролита чаще всего используют расплав $Na_3[AlF_6]$, $BaCl_2$ (до 60%) и NaCl (до 4%) Для получения А особой чистоты (не более 0,001% примесей) применяют зонную плавку или хим транспортную р-цию $2Al(жидкость) + AlF_3(газ) \rightleftarrows 3AlF(газ)$

А разливают в чушки или плоские слитки, к-рые затем перерабатывают в листы, фольгу, профили, проволоку Он хорошо сваривается, поддается ковке, штамповке, прокатке, волочению и прессованию, а также обрабатывается методами порошковой металлургии А в виде порошка производят распылением струи жидкого чистого А упругой струей смеси N_2 и O_2 (2–8%) Частицы порошка при этом покрываются пленкой Al_2O_3, содержание к-рого колеблется от 6 до 17% При содержании O_2 в газовой струе менее 2% порошок самопроизвольно возгорается на воздухе, при содер-

жании O_2 более 8%–горит при распылении Сухим и мокрым размолом порошка в шаровых мельницах получают А. соотв. в виде пудры и пасты.

Порошок А. со средним размером частиц до 20 мкм пирофорен; т. самовоспл. 490 °С, т. воспл. 420 °С; ниж. КПВ 0,025–0,045 кг/м^3. Аэрозоль А. в воздухе воспламеняется при 645 °С.

Определение. А. обнаруживают по образованию окрашенных соед. с ализарином, алюминоном, морином или с помощью эмиссионного спектрального анализа. Гравиметрич. методы определения основаны на выделении А. в виде гидроксида, бензоата, гидроксихинолината и послед. прокаливании их при 1200 °С до Al_2O_3, к-рый взвешивают. При титриметрич. определении А. при pH 4,5 связывают в комплекс динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной к-ты, избыток к-рой оттитровывают р-ром соли Zn. Для количеств. определения А. используют также фотометрич. (с помощью 8-гидроксихинолина, алюминона, эриохромцианина, хромазурола S) и атомно-абсорбционный (с использованием резонансного излучения с длиной волны 309,3 нм) методы анализа.

Применение. А. используют гл. обр. для получения алюминиевых сплавов. Чистый А.–конструкц. материал в стр-ве жилых и обществ. зданий, с.-х. объектов, в судостроении, для оборудования силовых подстанций и др Применяют А. также для изготовления кабельных, токопроводящих и др. изделий в электротехнике, корпусов и охладителей диодов, спец. хим. аппаратуры, товаров народного потребления и др. Покрытия из А. наносят на стальные изделия для повышения их коррозионной стойкости. Способы нанесения: распыление (для защиты стальных конструкций, эксплуатирующихся в приморских зонах, на хим предприятиях и др.); погружение в расплав (для получения алюминированных стальных лент); плакирование прокаткой (биметаллич. ленты); вакуумное напыление (для алюминирования лент из стали, тканей, бумаги и пластмасс, инструментальных зеркал и др.); электрохим. способ (для получения материалов и изделий с защитно-декоративными св-вами).

А.–в виде порошка и гранул–раскислитель чугуна и стали, восстановитель оксидов при получении металлов (напр., Cr, Mn, Ca) и сплавов (напр., ферромолибдена, феррониобия, феррованадия, ферровольфрама) методом алюминотермии, компонент твердых ракетных топлив, пиротехн. составов, ВВ. Алюминиевая пудра и паста–пигменты лакокрасочных материалов; пудра используется также как газообразователь в произ-ве ячеистых бетонов.

По объему произ-ва А. занимает среди металлов второе место после стали (в развитых капиталистич. странах–12 млн. т в 1980). В стр-ве и транспортном машиностроении расходуется приблизительно по 24% чистого А. и его сплавов, в произ-ве упаковочных материалов и консервных банок–ок. 17%, в электротехнике–ок. 10%, в произ-ве потребительских товаров–ок. 8%.

Металлич. А. впервые получен в 1825 Х.К. Эрстедом.

Лит Беляев А И, Металлургия легких металлов, 6 изд, М, 1970, Aluminium-Taschenbuch, 13 Aufl, Dusseldorf, 1974

А Ф Белов

АЛЮМИНИЙОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь Al—C; общая ф-ла R_nAlX_{3-n}, где R–орг. радикал; X–Hal, H, OR, SR, NR_2, RCOO, CN и др.; $n = 1$–3. Различают симметричные, или полные, А. с. ($n = 3$) и несимметричные, или смешанные.

А. с. чувствительны к влаге и O_2 воздуха (соед. до C_5 на воздухе самовоспламеняются). Поэтому все работы с А. с. выполняются в атмосфере сухого инертного газа, напр. азота или аргона. Alk_3Al (см. табл.)–бесцв. жидкости, Ar_3Al–твердые в-ва, растворимые в органических растворителях.

Нек-рые А. с.–электрононенасыщенные соед., что обусловливает склонность их молекул к ассоциации друг с другом. В образующихся димерах и тримерах атомы Al соединены через орг. радикалы трехцентровыми мостиковыми связями. Известны также А. с. типа $R_2Al—AlR_2$. С донорами электронов, напр. аминами и эфирами, А. с. образуют прочные аддукты состава 1 : 1, с анионными донорами MR или MX, где M–щелочной или щел.-зем. металл,–солеобразные комплексы типа $M[R_nAlX_{4-n}]$ (т. наз. ат-комплексы).

СВОЙСТВА АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединение	Мол м	Т пл, °С	Т кип, °С/мм рт ст	Плотн (25 °С), г/см^3
Триметилалюминий $(CH_3)_3Al$	72,08	15	130	0,752 (при 20 °С)
Диметилалюминийхлорид $(CH_3)_2AlCl$	107,54	—	83–84/200	—
Триэтилалюминий $(C_2H_5)_3Al$	114,16	– 52,5	136/100	0,875
Диэтилалюминийхлорид $(C_2H_5)_2AlCl$	120,56	– 74	127/50	0,96
Этилалюминийдихлорид $(C_2H_5)AlCl_2$	126,96	32	113/50	1,222
Тетраэтилалюминат натрия $[(C_2H_5)_4Al]Na$	166,20	125	—	—
Трипропилалюминий $(C_3H_7)_3Al$	56,24	– 84	110/10	0,820
Триизобутилалюминий (*изо*-$C_4H_9)_3Al$	198,33	–6	86/10	0,78
Диизобутилалюминийгидрид (*изо*-$C_4H_9)_2AlH$	142,28	—	117/1	—
Диизобутилалюминийхлорид (*изо*-$C_4H_9)_2AlCl$	176,06	– 39	60/3	0,905

Основные р-ции А. с.: 1) бурное взаимод. с водой, к-тами, спиртами, аминами и др. протонсодержащими соед. с выделением углеводородов, напр.: $R_3Al + nHOR' \rightarrow R_{3-n}Al(OR')_n + nRH$; 2) окисление с образованием алкоголятов: $R_3Al + 1{,}5O_2 \rightarrow (RO)_3Al$; 3) р-ция с CO_2, приводящая к карбоновым к-там: $R_3Al + CO_2 \rightarrow R_2AlOC(O)R \xrightarrow{H_2O} RCOOH$; 4) взаимод. с галогенидами, оксидами и алкоголятами элементов более электроотрицательными, чем Al (B, Ga, Si, Sn, Pb и др.), с образованием их алкилпроизводных, напр.: $R_3Al + EHal_n \rightarrow R_mEHal_{n-m} + AlHal_3$ ($n \geqslant m$; $n = 2$, 3 или 4); 5) перераспределение орг. радикалов между симметричными А. с. и галогенидами или алкоголятами Al, напр.: $2R_3Al + AlX_3 \rightarrow 3R_2AlX$; $R_3Al + 2AlX_3 \rightarrow 3RAlX_2$; 6) р-ция с олефинами, в результате к-рой получают высшие А. с.: $RAl< + nCH_2=CH_2 \rightarrow R—(—CH_2CH_2—)_n—Al<$.

Способы получения А. с.: 1) взаимод. олефинов с Al и H_2, напр.: $6CH_2=CH_2 + 2Al + 3H_2 \rightarrow 2(C_2H_5)_3Al$ (осн. пром. способ); 2) р-ция олефинов или ацетиленов с гидридами Al (гидроалюминирование), напр.: $3CH_2=CHR + AlH_3 \rightarrow (RCH_2CH_2)_3Al$; $HC\equiv CR + R_2AlH \rightarrow R_2AlCH=CHR$; $4CH_2=CHR + MAlH_4 \rightarrow (RCH_2CH_2)_4AlM$ (M = Na, Li); 3) переалкилирование триизобутилалюминия олефинами: (*изо*-$C_4H_9)_3Al + 3CH_2=CHR \rightarrow (RCH_2CH_2)_3Al + 3$ *изо*-C_4H_8.

Симметричные А. с. получают также р-цией галогенидов Al с реактивами Гриньяра или алкиллитием, действием диалкилртути на Al, дегалогенированием несимметричных А. с. (напр., $3R_2AlHal + 3Na \rightarrow 2R_3Al + 3NaHal +$ + Al). Несимметричные А. с. синтезируют взаимод. алкилгалогенидов с Al, напр.: $3RHal + 2Al \rightarrow R_2AlHal +$ + $RAlHal_2$.

Элементный анализ А. с. заключается в сожжении навески в токе O_2 с послед. определением C и H гравиметрич. методом и одновременно Al–по кол-ву образовавшегося Al_2O_3. Определение Al возможно также обычными методами неорг. анализа после гидролиза или алкоголиза А. с. Состав образующихся при этом газообразных в-в устанавливают с помощью ГЖХ.

А. с.–компоненты катализаторов Циглера–Натты, используемых в синтезе полиолефинов и стереорегулярных диеновых каучуков, катализаторы стереоспецифич. полимеризации полярных мономеров, напр. ацетальдегида, окисей олефинов, капролактама, а также синтеза α-олефинов нормального строения и др. На основе А. с. разработаны методы получения высших жирных спиртов нормального строения высших жирных к-т, тетраэтилсвинца, а также металлич. Al высокой чистоты. Алюминийалкилы–восстано-

вители при получении карбонилов Mn, Cr, Mo и др., диалкилалюминийгидриды и комплексы типа $M[R_2AlH_2]$ – мягкие восстановители в орг. синтезе. Мировое произ-во А.с. составляет десятки тыс. т/год (1982). См. также *Диэтилалюминийхлорид, Триизобутилалюминий, Триэтилалюминий.*

Лит Несмеянов А Н, Соколик Р А в кн Методы элементоорганической химии Бор, алюминий галлий индий таллий, под ред А Н Несмеянова и К А Кочешкова, М, 1964, с 283–385, Комплексы металлоорганических, гибридных и галондных соединений алюминия, М, 1970, Корнеев Н Н, Химия и технология алюмнийорганических соединений, М, 1979, Толстиков Г А, Юрьев В П, Алюминийорганический синтез, М, 1979 *В В Гавриленко*

АЛЮМИНИЯ ГИДРОКСИД $Al(OH)_3$, бесцв. твердое в-во. Известны четыре кристаллич модификации (см. табл) – моноклинный (γ) и триклинный (γ′) гиббсит, или гидраргиллит, байерит (α) и нордстрандит (β), а также аморфный (гелеобразный) А. г. переменного состава $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Существуют также две кристаллич. модификации оксигидроксида AlOOH – бемит и диаспор. Все модификации гидроксида и оксигидроксида встречаются в природе в виде минералов, являющихся составной частью бокситов.

СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ ГИДРОКСИДА И ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Показатель	Гиббсит		Байерит	Нордстрандит	Бемит	Диаспор
Кристаллич решетка	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Триклинная	Орторомбич	Орторомбич
Параметры решетки						
a, нм	0 864	1,733	0 501	0 889	0 297	0 440
b, нм	0 507	1,008	0 868	0,500	1,223	0,943
c, нм	0,972	0 973	0 476	1,020	0,370	0 284
α	—	94 17°	—	92,56°	—	—
β	94 34°	92 13°	90,27°	110,23°	—	—
γ	—	90,00°	—	90,32°	—	—
Пространств группа	C_{2h}^5	—	C_{2h}^5	C_i^1	D_{2h}^{17}	D_{2h}^{16}
Число формульных единиц в ячеике	4	16	2	4	2	2
Плотн, г/см³	2 35 2 42	—	2,53	2,44	3 01–3,06	3,44
Твердость по Моосу	2,5–3,5	—	—	3	3,5–4,0	6,5–7,0
n_0^*	1,567	—	1,567	1,580	1,640–1,646	1,702
n_e^*	1,587	—	1,581	1,613	1,654–1,661	1,750

* Показатели преломления обыкновенного (n_0) и необыкновенного (n_e) лучей

Гиббсит получают из растворов алюминатов Na, выделяющихся при переработке бокситов по Байеру, или из растворов солей Al. Для γ-гиббсита C_p^0 91,97 Дж/(моль·К), $\Delta H_{обр}^0$ –1293,5 кДж/моль, S_{298}^0 68,44 Дж/(моль·К). Ок. 180 °С разлагается до бемита, выше 250 °С – до Al_2O_3. Промежут. продукт в произ-ве Al_2O_3 и Al по способу Байера. М. б. получен также при медленном пропускании CO_2 через р-ры алюмината Na (см. *Алюминия оксид*) Применяют для получения соед. Al, как антипирен лакокрасочных материалов и пластмасс, компонент зубных паст, обволакивающее и адсорбирующее ср-во в медицине.

Байерит ок. 180 °С превращается в бемит, выше 230 °С – в Al_2O_3. Образуется при старении гелеобразных А г, при пропускании CO_2 через р-ры алюмината Na. Применяют для получения η-Al_2O_3.

Нордстрандит образуется при старении гелей А.г.

Аморфный А.г. осаждается в виде гелей из р-ров солей Al при пропускании NH_3 на холоду или добавлении водных р-ров щелочей либо NH_3, а также при гидролизе алкоголятов Al.

Бемит получают из гиббсита прокаливанием его на воздухе ок. 180 °С или нагреванием водных суспензий в автоклаве при 200–250 °С. Применяют для получения γ-Al_2O_3.

Диаспор выше 450 °С превращается в α-Al_2O_3.

Лит см при ст *Алюминия оксид* *Ю А Волохов*

АЛЮМИНИЯ НИТРАТ $Al(NO_3)_3$, бесцв дымящие на воздухе кристаллы; т пл 66 °С (с разл); плотн 1,89 г/см³; $\Delta H_{обр}^0$ – 927 кДж/моль Возгоняется в вакууме при 50 °С, при более высокой т-ре разлагается до оксинитрата $Al_4O(NO_3)_6$, а затем до Al_2O_3. Взаимод с эфиром и бензолом со взрывом. Чрезвычайно гигроскопичен. Из водных р-ров при ~25 °С кристаллизуется нонагидрат $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ – бесцв расплывающиеся на воздухе кристаллы с моноклинной решеткой (a = 1,086 нм, b = 0,959 нм, c = 1,383 нм, β = 95,15°, z = 4, пространств. группа $P2_1/a$); т. пл. 73,6 °С; $\Delta H_{обр}^0$ – 3757 кДж/моль. Выше 73,6 °С нонагидрат превращается в окта-, а затем в гексагидрат. При дальнейшем повышении т-ры выделяются HNO_3 и оксиды азота и образуются сначала гидроксонитраты Al, а при 200 °С Al_2O_3. Нонагидрат хорошо раств. в воде (73,9 г в 100 г при 20 °С в расчете на безводный А.н.), спирте.

Безводный А.н. может быть синтезирован р-цией $AlBr_3$ с избытком N_2O_5 с послед. взаимод. образовавшегося $NO_2[Al(NO_3)_4]$ с $AlCl_3$. Нонагидрат получают действием разб. HNO_3 на $Al(OH)_3$ или Al_2O_3. А.н. применяют в виде нонагидрата и водных р-ров как протраву при крашении тканей, для получения катализаторов, как высаливатель при экстракции соед актиноидов.

Лит Широкова Г Н, Жук С Я, Росоловский В Я, «Ж неорг химии», 1976, т 21, № 6, с 1464–69 *В П Данилов*

АЛЮМИНИЯ НИТРИД AlN, бесцв. кристаллы с гексагональной решеткой типа вюрцита (a = 0,3111 нм, c = = 0,4975 нм, z = 2, пространств. группа $P6_3mc$); т. пл. 2430 ± 200 °С, плотн. 3,12 г/см³; C_p^0 30,1 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ ок 68 кДж/моль, $\Delta H_{обр}^0$ – 319 кДж/моль; S_{298}^0 20,2 Дж/(моль·К), теплопроводность 30,14 Вт/(м·К) при 473 К и 5,86 Вт/(м·К) при 1000 К; температурный коэф линейного расширения $4,03 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} (300–500 К), $5,64 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} (500–1300 К); ρ $2 \cdot 10^9$ (298 К) и $7 \cdot 10^5$ Ом·м (870 К); ε 8,5. Полупроводник, ширина запрещенной зоны выше 5 эВ. Твердость по Моосу 9, микротвердость 12 ГПа, модуль упругости 350 ГПа (300 К), 280 ГПа (1673 К)

А. н. окисляется на воздухе выше 900 °С. С минер. к-тами на холоду практически не взаимод., горячими к-тами медленно разлагается. При нагр. реагирует с р-рами щелочей с выделением NH_3. С водяным паром образует $Al(OH)_3$, с хлором – $AlCl_3$. Устойчив к действию расплавов Al, Cu, Sn, Ca.

Способы получения AlN: взаимод. N_2 с алюминиевой пудрой ок. 1200 °С; р-ция Al_2O_3 с NH_3 ок. 1000 °С или восстановление Al_2O_3 углеродом в атмосфере N_2 при 1600–1850 °С; разложение в газовой фазе $AlCl_3 \cdot NH_3$ выше 1100 °С с послед. осаждением на подложку из кварца, корунда, графита, молибдена или вольфрама. Изделия из AlN получают гл. обр. горячим прессованием порошка при 2000–2100 °С и 30 МПа. Применяют его (иногда в смеси с BN или SiC) в кач-ве огнеупорного материала для футеровок ванн, электролизеров, муфельных печей, тиглей и др., чехлов для термопар, для нанесения коррозионностойких и износостойких покрытий на сталь, графит и др.

Лит Самсонов Г В, Неметаллические нитриды, М, 1969 с 134–66 *А Н Пилянкевич*

АЛЮМИНИЯ ОКСИД (глинозем) Al_2O_3, бесцв. кристаллы; т. пл. 2044 °С; т. кип. 3530 °С. Единственная стабильная до 2044 °С кристаллич. модификация А. о – α-Al_2O_3 (корунд): решетка ромбоэдрич., a = 0,512 нм, α = 55,25° (для гексагон установки a = 0,475 нм, c = 1,299 нм, пространств. группа D_{3d}^6, z = 2); плотн 3,99 г/см³, $\Delta H_{пл}^0$ 111,4 кДж/моль; ур-ния температурной зависимости теплоемкости C_p^0 = $= 114,4 + 12,9 \cdot 10^{-3} T - 34,3 \cdot 10^5 T^2$ Дж/(моль К) ($298 \leqslant T \leqslant 1800$ К), давления пара $\lg p$ (Па) = $-54800/T + 1,68$ (до ~3500 К); температурный коэф. линейного расширения $(7,2–8,6) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ($300 \leqslant T \leqslant 1200$ К); теплопроводность спеченного при 730 °С образца 0,35 Вт/(моль·К); твердость по Моосу 9; показатель преломления для обыкновенного луча n_0 1,765, для необыкновенного n_e 1,759. См. табл.

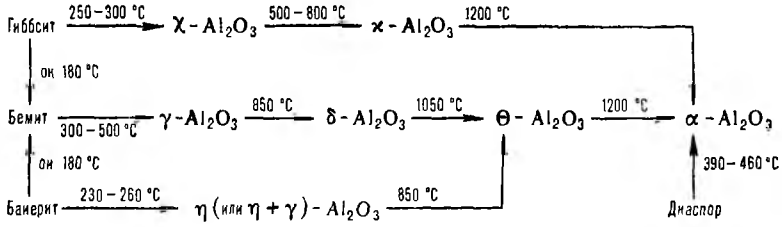
Модификация α-Al_2O_3 встречается в природе в виде минерала корунда, к-рый часто содержит в растворенном виде

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

Оксид	C_p^0 Дж/(моль К)	S_{298}^0 Дж/(моль К)	$\Delta H_{обр}^0$ кДж/моль
α Al_2O_3	79 033*	50 92	−1675 6
γ Al_2O_3	82 72	53 3	−1657
AlO (газ)	30 883	218 275	67 011
AlO_2 (газ)	44 479	257 658	− 81 259
Al_2O (газ)	51 267	256 946	− 144 143
Al_2O_2 (газ)	60 960	280 209	−405 697

* *Для жидкостн* C_p^0 *1629 Дж/(моль К)*

оксиды др металлов, придающих ему разл окраску Прозрачные окрашенные кристаллы – драгоценные камни (сапфиры, рубины и др) Корунд м б получен искусственно в результате термич разложения ромбич модификации AlOOH – диаспора или полиморфных переходов метастабильных форм Al_2O_3 (γ, η и т д), к-рые образуются при разложении кристаллич модификаций $Al(OH)_3$ – гиббсита и байерита и AlOOH – бемита (см *Алюминия гидроксид*) Эти процессы м б представлены след схемой



Модификация γ-Al_2O_3 имеет тетрагон кристаллич решетку типа шпинели ($a = 0{,}562$ нм, $c = 0{,}780$ нм), плотн 3,3–3,4 г/см^3, содержит структурно связанную воду в колве 1–2% Существует также аморфный А о – алюмогель, образующийся при обезвоживании гелеобразного $Al(OH)_3$ и представляющий собой пористое, иногда прозрачное в-во

А о не раств в воде, хорошо раств в расплавленном криолите Амфотерен С NH_3 H_2O не реагирует Хим активность синтетич А о сильно уменьшается с повышением т-ры его получения Прир и искусственный (образовавшийся выше 1200 °С) корунд на воздухе при обычных условиях химически инертны и негигроскопичны Ок 1000 °С интенсивно взаимод со щелочами и карбонатами щелочных металлов, давая алюминаты Медленно реагирует с SiO_2 и кислыми шлаками с образованием алюмосиликатов При сплавлении взаимод с $KHSO_4$ Корунд, образовавшийся из диаспора при 500–600 °С, взаимод также с р-рами к-т и щелочей Алюмогель и γ-Al_2O_3, полученный при обжиге гидроксидов Al при ~ 550 °С, весьма гигроскопичны и химически активны, реагируют с р-рами к-т и щелочей

Сырье для получения А о – бокситы, нефелины, алуниты и др (см *Алюминий*) При соотношении в рудах Al_2O_3 $SiO_2 > 6$–7 их перерабатывают по способу Байера (осн метод), при Al_2O_3 $SiO_2 < 6$ (высококремнистое сырье) – спеканием с известью и содой

По способу Байера измельченный в шаровых мельницах боксит выщелачивают в автоклавах оборотным щелочным р-ром алюмината Na (после выделения из него части Al_2O_3) при 225–250 °С При этом алюминий переходит в р-р в виде алюмината Na В случае бокситов, содержащих гиббсит, выщелачивание можно производить при 105 °С и обычном давлении в аппаратах с мешалкой Алюминатные р-ры разбавляют водой, отделяют шлам и подвергают разложению в аппаратах с мешалкой или эрлифтом 30–70 ч, причем выделяется ок $^1/_2$ образовавшегося при этом $Al(OH)_3$ Его отфильтровывают и прокаливают во вращающихся печах или в кипящем слое при ~ 1200 °С В результате получается глинозем, содержащий 15–60% α-Al_2O_3 Маточный р-р упаривается и поступает на выщелачивание новой партии боксита

По второму способу высококремнистую измельченную руду (нефелин и др) смешивают с содой и известняком и спекают во вращающихся печах при 1250–1300 °С Полученную массу выщелачивают водным щелочным р-ром, р-р алюмината Na отделяют от шлама, затем освобождают от SiO_2, осаждая его в автоклаве при давлении ок 0,6 МПа, а затем известью при атмосферном давлении, и разлагают алюминат газообразным CO_2 Полученный $Al(OH)_3$ отделяют от р-ра и прокаливают при т-ре ок 1200 °С При переработке нефелина, помимо глинозема, получают Na_2CO_3, K_2CO_3 и цемент При произ-ве глинозема из алунитов одновременно получают H_2SO_4 и K_2SO_4 Алунитовую руду обжигают при 500–580 °С в восстановит атмосфере и обрабатывают р-ром NaOH по способу Байера Монокристаллы выращивают зонной плавкой, по методу Вернейля или Чохральского

Синтетич α-Al_2O_3 – промежут продукт в произ-ве Al (осн область использования), огнеупорный и абразивный материал Его применяют также при получении керамич резцов, электротехн керамики Монокристаллы – лазерный материал, опорные камни часовых механизмов, ювелирные камни Прир корунд – абразивный (корундовые круги, наждак) и огнеупорный материал Алюмогель, γ-Al_2O_3 и его смесь с η-Al_2O_3 – адсорбенты для осушки газов (напр, H_2, Ar, C_2H_2) и жидкостей (ароматич углеводородов, керосина и др), в хроматографии, катализаторы (например, дегидратации спиртов, изомеризации олефинов, разложения H_2S), носители для катализаторов (напр, Co – MoO_3, Pd, Pt)

Мировое произ-во А о ок 30 млн т/год (1980)

Известны также и другие А о (см табл), существующие в газовой фазе

Лит Чалый В П Гидроокиси металлов К 1972 Строение и свойства адсорбентов и катализаторов пер с англ М 1973 Производство глинозема 2 изд М 1978 Запольскин А К Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья, К., 1981 *Н А Калужский Ю А Волохов*

АЛЮМИНИЯ СПЛАВЫ, отличаются малой плотностью (до 3,0 г/см^3), хорошими технол св-вами, высокими коррозионной стойкостью, теплопроводностью, электрич проводимостью, жаропрочностью, прочностью и пластичностью при низких т-рах, хорошей светоотражат способностью На изделия из А с легко наносятся защитные и декоративные покрытия Сплавы легко обрабатываются резанием и свариваются контактной сваркой, а нек-рые и сваркой плавлением

Разнообразие св-в А с обеспечивается введением присадок Mg, Cu, Zn, Si, Mn, Zr, Cr, Li, Cd, Ce, образующих с Al твердые р-ры и интерметаллиды, напр Mg_2Si, $CuAl_2$, $CuMgAl_2$, Al_2LiMg, $CuLiAl_2$, служащие упрочняющей фазой До 1940 наиб применение имели сплавы Al – Cu – Mg (дуралюмины), Al – Mg (магналии), Al – Si (силумины), Al – Mg – Si (авиали) Впоследствии быстрое развитие получили высокопрочные сплавы Al – Zn – Mg – Cu, криогенные и жаропрочные Al – Cu – Mn, жаропрочные Al – Ce, сплавы пониж плотности Al – Mg – Li, Al – Cu – Li, Al – Cu – Mg – Li, порошковые и гранульные

По способу обработки различают деформируемые и литейные А с Первые подвергают горячей и холодной обработке давлением – прокатке, прессованию, ковке или штамповке, волочению Из них получают плиты, листы, профили, прутки, поковки, проволоку Из литейных А с методами литья в земляные, корковые или металлич (кокильные) формы, а также литья под давлением изготавливают фасонные отливки

Произ-во А с в капиталистич странах составило 10,8 млн т/год (1983)

Деформируемые сплавы. Эти А с могут быть подвергнуты упрочнению закалкой с послед старением – естественным (при комнатной т-ре) или искусственным (при повыш т-ре) В результате закалки образуется пересыщенный твердый р-р легирующих элементов в алюминии, из к-рого

при старении выделяется избыток растворенных элементов в виде зон, метастабильных фаз и стабильных интерметаллидов. Нек-рые А. с., в частности содержащие Cr, Mn, Zr и Fe, способны закаливаться из жидкого состояния; при этом концентрация элементов в пересыщенном твердом р-ре может существенно превосходить максимальную равновесную для твердого состояния.

Дополнит. упрочнение деформируемых А. с. достигается применением нагартовки – холодной прокатки или растяжения полуфабрикатов. Эта операция используется для улучшения мех. св-в термически неупрочняемых сплавов, при этом повышаются прочностные св-ва и особенно предел текучести, а пластичность снижается. Для термически упрочняемых А. с. нагартовка производится после закалки перед старением либо после старения; в результате повышаются прочностные св-ва при сохранении прежней вязкости разрушения. Полуфабрикаты из деформируемых А. с. изготавливают из слитков, получаемых методом непрерывной отливки с непосредств. охлаждением водой.

Существенное повышение пластичности и вязкости разрушения термически упрочняемых А. с. достигается снижением содержания Fe до 0,12–0,15% и Si до 0,1% в сплавах повыш. чистоты и до сотых долей % в очень чистых сплавах. Св-ва деформируемых А. с. приведены в табл. 1.

Деформируемые А. с. по величине $\sigma_{раст}$ разделяют на сплавы низкой (менее 300 МПа), средней (300–480 МПа) и высокой (выше 480 МПа) прочности. К первым относят Al–Mn, большинство магналиев, Al–Mg–Si. Из них изготавливают фольгу для консервных банок, пробок, молочных фляг, электропровода, оконные рамы, окантовки дверей и др. Сплавы средней прочности – дуралюмины, ковочные Al–Cu–Mg и Al–Cu–Mg–Si, жаропрочные ковочные Al–Cu–Mg–Fe–Ni, криогенные и жаропрочные свариваемые Al–Cu–Mn, сплавы пониженной плотности Al–Li–Mg. Эти сплавы используют для изготовления осн. элементов несущих конструкций (работающих при комнатной и повышенной т-рах и в криогенной технике), элементов двигателей внутр. сгорания, газотурбинных двигателей и др. Высокопрочные сплавы Al–Zn–Mg–Cu, Al–Cu–Mg–Li и Al–Cu–Li используют в сильно нагруженных конструкциях.

Порошковые и гранульные А. с. получают распылением жидкого Al в воздухе или инертной атмосфере в спец. установках, обеспечивающих сверхвысокую скорость охлаждения (сотни тысяч – миллионы градусов в секунду). Размер частиц порошковых сплавов 5–500 мкм, гранульных – 1–2 мм.

Наиб. применение имеют порошковые А. с. – САП (спеченная алюминиевая пудра) и САС (спеченный алюминиевый сплав). В САП упрочняющая фаза – мельчайшие частицы Al_2O_3, образующегося при размоле в мельницах в окислит. атмосфере. Этот материал отличается высокой термич. и коррозионной стойкостью. Он сохраняет прочность при т-рах до 660 °С (т-ра плавления Al) и даже несколько выше. САС содержит 25–30% Si и 5–7% Ni. Упрочняющая фаза – мельчайшие частицы интерметаллидов и Al_2O_3. Этот сплав имеет более низкий температурный коэф. линейного расширения $[(11{,}5–13{,}5)\cdot 10^{-6}\ K^{-1}]$, чем большинство остальных А. с.

Благодаря тому, что скорость охлаждения при получении порошковых и гранульных сплавов очень велика, удается создать материалы, представляющие собой пересыщенные твердые р-ры. К ним относятся высокопрочные сплавы Al–Zn–Mg–Cu, жаропрочные Al–Fe–Ce, сплавы пониженной плотности Al–Mg–Li, пластичные Al–Cr–Zr. Св-ва порошковых и гранульных сплавов, особенно пластичность, улучшаются после вакуумной дегазации. Заготовки из порошковых А. с. имеют форму брикетов, из к-рых обработкой давлением получают полуфабрикаты. Порошковые сплавы применяют для изготовления деталей и узлов малонагруженных конструкций, работающих в интервале 250–500 °С, высоконагруженных конструкций, работающих при комнатной т-ре, в приборостроении.

Высокомодульные деформируемые сплавы Al–Be–Mg – двухфазные гетерогенные системы. Они превосходят по модулю упругости пром. легкие сплавы в 2–3 раза; их плотн. 2,0–2,4 г/см^3, модуль упругости 45 000 – 220 000 МПа, относит. удлинение 15–10%. Такие сплавы обладают также повыш. теплоемкостью и теплопроводностью, более высокой усталостной прочностью (в т. ч. уникальной акустич. выносливостью), меньшей скоростью роста усталостных трещин. Применяют их преим. для изготовления тонких жестких элементов несущих конструкций, что позволяет уменьшить массу изделия до 40%.

При получении изделий из А. с. обработкой давлением возможно использование сверхпластичности этих сплавов, к-рая реализуется при размере зерна в структуре сплава менее 10 мк, причем эта структура должна изменяться при т-ре, превышающей половинное значение температуры плавления. Большая группа А. с. обладает эффектом сверхпластичности и находит промышленное применение.

Литейные сплавы. В зависимости от природы осн. легирующего компонента эти сплавы делят на пять групп: Al–Si; Al–Mg; Al–Cu; Al–Si–Cu; прочие, напр.

Табл. 1 – **СВОЙСТВА ДЕФОРМИРУЕМЫХ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ**

Содержание легирующих компонентов, % по массе									Модуль упругости, МПа	$\sigma_{раст}$, МПа	$\sigma^*_{0,2}$, МПа	Относит. удлинение, %	Ударная вязкость, Дж/см^2	Плотн., г/см^3
Mg	Cu	Zn	Si	Mn	Cr	Fe	Li, Be, Zr, Ni							
Сплавы повышеиной пластичности														
1,8–2,6	≤0,1	≤0,2	≤0,4	0,2–0,6	≤0,05	≤0,4	—		71000	170–270	—	18	—	2,68
0,4–0,9	≤0,1	≤0,2	0,3–0,7	≤0,1	—	≤0,5	—		71000	250	225	12	50	2,71
Сплавы средней прочностн														
5,8–6,8	≤0,1	≤0,2	≤0,4	0,5–0,8	—	≤0,4	—		71000	320	160	15	30	2,64
0,4–0,8	1,8–2,6	≤0,3	0,7–1,2	0,4–0,8	—	≤0,7	—		72000	370	250	7	19	2,75
Сплавы пониженной плотностн														
4,5–6,0	≤0,05	—	≤0,15	—	0,08–0,15	≤0,2	1,8–2,3	Li	77000	420	270	5	8	2,47
4,2–5,5	—	≤0,3	≤0,1	—	—	≤0,2	28–32	Be	12000–14000	420	270	10	15–30	2,35
Высокопрочные сплавы														
1,8–2,8	1,4–2,0	5,0–7,0	≤0,5	0,2–0,6	0,10–0,25	≤0,5	—		68000–72000	500–570	430–510	7	10	2,85
2,3–3,0	2,0–2,6	8,0–9,0	≤0,1	≤0,3	≤0,1	≤0,15	0,1–0,2	Zr	72000	630	580	6	—	2,89
Жаропрочные сплавы														
1,2–1,8	1,9–2,7	≤0,3	≤0,35	≤0,2	≤0,1	0,8–1,4	0,8–1,4	Ni	72000	380–410	260–330	4–6	9	2,80
Крногенные сплавы														
—	5,8–6,8	≤0,1	≤0,2	0,2–0,4	—	≤0,3	0,10–0,25	Zr	71000–73500	430–560	320–410	6–10	14–15	2,85

* Условный предел текучести прн растяженнн (остаточная деформацня 0,2%).

Табл 2 СВОЙСТВА ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ

Содержание легирующих компонентов % по массе							$\sigma_{раст}$ МПа	Модуль упругости МПа	Твердость по Бринелю МПа	$\sigma_{т}^{*}$ МПа	Относит удлинение %
Cu	Si	Mg	Mn	Ni	Ti	Zr Ge Be					
Жаропрочные сплавы											
10–15	4 5 5	0 35–0 60	—	—	—	—	230	70000	800	—	0 5
4 5–5 3	—	—	0 6–1 0	—	0 15–0 35	—	340	70000	1000	70	4 0
5 5–6 2	—	—	0 6–1 0	0 8 1 2	—	0 05–0 27 Zr 0 15–0 3 Ge	260	70000	900	75	1 5
Конструкционные герметичные сплавы											
—	8 0–10 5	0 17–0 30	0 25–0 50	—	—	—	240	70000	700	—	3 0
—	6 0–8 0	0 2–0 4	—	—	—	—	200	70000	550	45	2 0
—	6 5 8 5	0 35–0 55	—	—	0 1–0 3	0 15–0 14 Be	300	76000	1000	75	2 0
—	—	9 5–11 5	—	Коррозионностойкие сплавы	—		290	70000	700	50	9 0

* Условный предел текучести при растяжении (остаточная деформация 1%)

Al–Si–Cu–Mg–Ni, Al–Cu–Si–Mg–Mn–Fe–Cr Характеристика нек-рых литейных А с приведена в табл 2

По св-вам различают три группы литейных сплавов высокопрочные и средней прочности, жаропрочные (для работы до 200–400 °С), коррозионностойкие (для работы в морской воде) Сплавы высокопрочные и средней прочности малопроницаемы для газов и жидкостей (могут выдерживать без утечки жидкости давление до 15–25 МПа), из них изготавливают отливки практически любых конфигураций и размеров всеми существующими методами литья Для измельчения структуры и улучшения св-в силуминов в их расплав перед разливкой вводят небольшие кол-ва Na (в виде солей) Возникающая при этом пористость подавляется кристаллизацией под давлением в автоклавах

Наиб жаропрочностью среди литейных сплавов обладают Al–Cu–Mg–Ni и Al–Cu–Ni–Mn, из них изготавливают литые поршни

Коррозионностойкие литейные сплавы Al–Mg отличаются малой плотностью, легко обрабатываются резанием Из них изготавливают изделия, эксплуатируемые в морской воде

Лит Пронзводство полуфабрикатов нз алюминневых сплавов М 1971 Фридляндер И Н Алюминневые деформируемые конструкционные сплавы М 1979 Плавка и литье алюмннневых сплавов М 1983 Металловеденне алюминня и его сплавов М 1983 Промышленные алюминиевые сплавы М, 1984

И Н Фридляндер

АЛЮМИНИЯ СУЛЬФАТ $Al_2(SO_4)_3$, бесцв кристаллы с орторомбич решеткой, плотн 2,710 г/см³, C_p^o 259,6 Дж/(моль К), $\Delta H_{обр}^o$ −3444,1 кДж/моль, $\Delta G_{обр}^o$ −3102 9 кДж/моль, S_{298}^o 239,4 Дж/(моль К) Выше 580 °С разлагается до γ-Al_2O_3 и SO_3 Хорошо раств в воде, плохо–в спиртах Гигроскопичен

При обычной т-ре устойчив $Al_2(SO_4)_3$ $18H_2O$–бесцв кристаллы с моноклинной решеткой, т пл 86,5 °С (с разл), плотн 1,690 г/см³, $\Delta H_{пл}^o$ 78,8 кДж/моль, $\Delta H_{обр}^o$ −8905,7 кДж/моль При 150 °С теряет 4 молекулы воды, при 160 °С–8, при 250 °С–15, полностью обезвоживается при 420 °С Р-римость в воде безводного А с (% по массе) 23,9 (0 °С), 26 6 (20 °С), 34,2 (50 °С), 47,1 (100 °С) Обычно используют частично дегидратированный (из-за выветривания) А с, содержащий 14,0–14,5 молекул воды

С сульфатами щелочных металлов, Tl^+ и NH_4^+ А с дает квасцы $MAl(SO_4)_2$ $12H_2O$ При 150 °С в водных р-рах А с разлагается до $3Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 9H_2O$

Получают А с обработкой серной к-той $Al(OH)_3$, глины, богатой каолинитом $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, боксита или алунита (Na, K)$_2SO_4$ $Al_2(SO_4)_3$ $4Al(OH)_3$ при 100–250 °С А с–коагулянт при очистке воды, протрава при крашении тканей Его используют также для дубления кож, консервирования древесины, проклеивания бумаги, получения квасцов

Лит Позин М Е Технология минеральных солей 4 изд ч 1–2 Л 1974 Запольскнн А К Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья К 1981

Ю А Волохов

АЛЮМИНИЯ ФОСФАТЫ Ортофосфат (фосфат) $AlPO_4$ бесцв кристаллы Имеет четыре устойчивые кристаллич модификации до 580 °С устойчив α-берлинит с гексагон решеткой [a = 0,49429 нм, c = 1,09476 нм, z = 3, пространств группа $P3_121$, плотн 2,64 г/см³, C_p^o 93,2 Дж/(моль К), $\Delta H_{обр}^o$ −1733 кДж/моль $\Delta G_{обр}^o$ −1617 кДж/моль, S_{298}^o 90,8 Дж/(моль К)], при 580–705 °С–β-берлинит с гексагон решеткой (a = 0 5038 нм, c = = 1,1063 нм, z = 6, ΔH^o перехода α → β 1,30 кДж/моль), при 705–1047 °С–гексагон модификация (ΔH^o перехода 1,09 кДж/моль), выше 1047 °С–кубическая (a = 0,71956 нм, z = 4) Известны также две метастабильные модификации Ортофосфат устойчив до 1650 °С Не раств в воде, реагирует с к-тами и щелочами Монокристаллы берлинита, являющиеся пьезоэлектриками выращивают гидротермальными методами при 130–180 °С из р-ров Al_2O_3 в конц H_3PO_4 (6 моль/л) при атомном отношении Al P = 2,3–4 5

Из водных р-ров солей Al при действии эквивалентного кол-ва ортофосфата щелочного металла в водном р-ре при pH 4,0–4,5 осаждается аморфный фосфат $AlPO_4 \cdot xH_2O$–катализатор дегидратации спиртов, гидратации непредельных углеводородов, изомеризации эпоксисоединений в альдегиды и др При нагр аморфного фосфата вместе с маточником в запаянной ампуле при 100–110 °С кристаллизуется дигидрат с ромбич кристаллич решеткой (в природе минерал варисцит) либо с моноклинной решеткой (метаварисцит)

Кислые ортофосфаты $AlH_3(PO_4)_2$ $3H_2O$, $AlH_3(PO_4)_2$ $2H_2O$ и $Al(H_2PO_4)_3$ H_2O выделены из систем $AlPO_4$–H_3PO_4–H_2O, образующих вязкие пересыщенные р-ры, в к-рых атомное отношение P Al может достигать ~2,3 Такие р-ры используют как алюмофосфатную связку в произ-ве безобжиговых керамич материалов, для получения покрытий на металлах В смесях с корундом, кварцем и др наполнителями они образуют на холоду прочную монолитную массу, к-рая при нагр подвергается поликонденсации с образованием водостойких стеклообразных полифосфатов $[Al(PO_3)_3]_x$, обладающих хорошей адгезией к металлам и керамич материалам

Лит Корбридж Д Фосфор Основы химии биохимии и технологии пер с англ М 1982 с 135 39 Moffat J B Top cs Phosphorus Chemistry 1980 v 10 № 10

А В Лавров Л В Кубасова

АЛЮМИНИЯ ФТОРИД AlF_3, бесцв кристаллы При обычных условиях устойчива α модификация с тригон решеткой (a = 0,5039 нм, α 58 50°, z = 2 пространств группа $R32$) плотн 1 882 г/см³ Известна также устойчивая до 710–720 °С γ-модификация с тетрагон решеткой (a = = 0,354 нм, c = 0,600 нм) Т возг 1270 °С, C_p^o 75,10 Дж/(моль К) $\Delta H_{возг}^o$ 272 кДж/моль $\Delta H_{обр}^o$ 1510 кДж/моль, S_{298}^o 66 48 Дж/(моль К), ур ния температурной зависимости давления пара

$$\lg p\,(\text{Па}) = 16{,}565 - 16967/T \quad (980 \leqslant T \leqslant 1123\ \text{К}),$$

$$\lg p\,(\text{Па}) = 14{,}719 - 14974/T \quad (1027 \leqslant T \leqslant 1184\ \text{К})$$

А ф плохо раств в воде (0,41% по массе при 25 °С), лучше–в р-рах HF, не раств в орг р рителях Образует кристаллогидраты с 1, 3 и 9 молекулами воды При нагр гидролизуется парами воды, медленно взаимод с конц H_2SO_4, разлагается р-рами и расплавами щелочей

Получают А ф взаимод Al_2O_3 или $Al(OH)_3$ с р-ром HF с послед выделением, сушкой и прокаливанием при 500–600 °С образовавшегося $AlF_3\ 3H_2O$, действием на Al_2O_3 газообразного HF при 450–600 °С, по р-ции $2Al(OH)_3 + H_2SiF_6 \xrightarrow{H_2O} 2AlF_3\ 3H_2O + SiO_2\ nH_2O$ с послед выделением, сушкой и прокаливанием гидрата, взаимодействие $Al(OH)_3$ с р-ром NH_4F или безводным NH_4HF_2 с последующим разложением образовавшегося $(NH_4)_3[AlF_6]$ при 450–550 °С

А ф – компонент электролита (5–7%) в произ-ве Al, входит в состав флюсов, эмалей, стекол, глазурей, керамики, покрытий сварочных электродов, катализатор в орг синтезе Обратимую р-цию AlF_3 с Al используют для очистки металла

Известны гидратированные оксифториды Al, напр $Al_2OF_4\ 3,5H_2O$, гидроксифториды и существующий только в газовой фазе монофторид AlF С фторидами щелочных металлов AlF_3 образует фтороалюминаты

Гексафтороалюминат натрия $Na_3[AlF_6]$ – бесцв кристаллы, т пл 1011 °С (с разл), плотн низкотемпературной α-модификации (криолита) 2,97 г/см³, C_p^0 216 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{обр}$ –3312 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ –3148 кДж/моль, S^0_{298} 238 Дж/(моль К), плохо раств в воде (0,42% по массе при 25 °С) и орг р-рителях, взаимод с конц H_2SO_4, при нагр гидролизуется парами воды Расплав $Na_3[AlF_6]$ электропроводен и является хорошим р-рителем для Al_2O_3 и др оксидов Криолит получают действием Na_2CO_3 или NaF на р-р $Al(OH)_3$ или Al_2O_3 в HF, взаимод водных р-ров AlF_3 и NaF, взаимод $Al(OH)_3$ и Na_2CO_3 или $NaAlO_2$ с водным р-ром NH_4F Криолит – редкий в природе минерал, осн компонент (80–85%) электролита в произ-ве Al, металлургич флюс, компонент стекол и эмалей, наполнитель резин

Гексафтороалюминат аммония $(NH_4)_3[AlF_6]$ бесцв кристаллы, плотн 1,837 г/см³ (20 °С), $\Delta H^0_{обр}$ –3060 кДж/моль, при нагр разлагается последовательно до $NH_4[AlF_4]$ и AlF_3, раств в воде (7,66% по массе при 25 °С), не раств в орг р-рителях Получают взаимод $Al(OH)_3$ и Al_2O_3 с NH_4F или NH_4HF_2 Промежут продукт в произ-ве AlF_3

Лит Пустильник Г Л Вольфсон Г И Галков А С Производство фтористых солей для алюминиевой промышленности за рубежом М 1976

Э Г Раков

АЛЮМИНИЯ ХЛОРИД $AlCl_3$, бесцв дымящие на воздухе кристаллы с моноклинной решеткой ($a = 0{,}591$ нм, $b = 1{,}024$ нм, $c = 0{,}616$ нм, $\beta = 108{,}65°$, $z = 4$, пространств группа $C2/m$), т возг 180 °С, тройная точка т-ра 192,5 °С, давл 0,228 МПа, плотн 2,44 г/см³, $\Delta H^0_{пл}$ 35,3 кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ 115,7 кДж/моль (см также табл) В жидком состоянии и в парах до 440 С существует в виде димера, к-рый при 440–800 °С сосуществует с мономером При 800–1000 °С стабилен только мономер

СВОЙСТВА ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ

Показатель	$AlCl_3$		Al_2Cl_6
	кристаллы	газ	газ
C^0_p Дж/(моль К)	91 1	71 9	157 2
$\Delta H^0_{обр}$ кДж моль	–705 1	–584 1	–1293
S^0_{298} Дж/(моль К)	109 3	314	472 7

А х раств в воде (44 г в 100 г при 25 °С), спирте (100 г в 100 г при 12 5 С) ацетоне, $CHCl_3$, дихлорэтане, диэтиленгликоле, фосгене, нитробензоле, эфире, CCl_4, CS_2 и др , не раств в бензоле толуоле Из водных р-ров кристаллизуется в виде желтовато-белого расплывающегося на воздухе гексагидрата В воде постепенно гидролизуется А х – к-та Льюиса Образует комплексные соед с NH_3, хлоридами и оксихлоридами (PCl_5, $POCl_3$, NaCl и др), а также с мн орг в-вами Взаимод с расплавом Al, давая монохлорид AlCl, существующий только в газовой фазе

Получают А х действием Cl_2 в присут восстановителя (CO, углерод) на обезвоженный каолин или боксит Лаб способ – взаимод Cl_2 или HCl с Al Гексагидрат получают р-цией $Al(OH)_3$ с конц соляной к-той с послед высаливанием из р-ра действием HCl

А х – катализатор в орг синтезе, напр в р-циях Фриделя–Крафтса, промежут продукт в произ-ве Al методом электролиза, реагент для извлечения Al из сплавов и получения Al высокой чистоты Гексагидрат и его р-ры используют для очистки сточных вод, обработки дерева и др

Мировое произ-во А х более 140 тыс т/год (1980)

Лит Фурман А А, Неорганические хлориды М 1980 с 143 79

В П Данилов

АЛЮМОГИДРИДЫ (тетрагидридоалюминаты, аланаты), комплексные гидриды, содержащие ион $[AlH_4]^-$ Легко окисляются O_2, энергично взаимод с водой, р-рами к-т и щелочей, выделяя H_2 С аммиаком, галогенидами металлов и неметаллов образуют сложные комплексы Восстанавливают орг соед по кратным связям углерода с др элементами, не затрагивая связи C=C Используют А как селективные восстановители и источники H_2, для получения гидридов элементов, при нанесении металлических покрытий

А щелочных и щел-зем металлов (см табл) – бесцв кристаллы, разлагающиеся при нагр (алюмогидрид Be разлагается в эфире уже при –10 °С) Они раств в ТГФ, диглиме и моноглиме, алюмогидриды Li и Mg – также в эфире С орг р-рителями (напр, с эфиром) образуют сольваты Особенно прочны сольваты алюмогидридов Mg и Be, полное разложение к-рых сопровождается распадом самих А Свободные А выделяют из р-ров в эфире и ТГФ путем отгонки р-рителя, из р-ров в ТГФ и диглиме высаливанием эфиром или толуолом Наиб распространенные способы получения взаимод гидрида металла с $AlHal_3$ в полярном орг р-рителе, прямой синтез из металла, Al и H_2 при 100–200 °С и повышенном давлении H_2 в сольватирующих р-рителях или в среде углеводородов в присут катализатора (алюминийорг соед), обменные р-ции галогенидов или борогидридов металлов с алюмогидридом Li или Na, по р-ции $Li[AlH_4] + M \rightarrow M[AlH_4] + Li$, где M = Na, K, Rb, Cs

СВОЙСТВА АЛЮМОГИДРИДОВ

Соединение	Плотн г/см³	$\Delta H^0_{обр}$ кДж/моль	Т разл °С	S^0_{298} Дж/(моль К)
$Li[AlH_4]$	0 917	–107 1	150–170	78 7
$Na[AlH_4]$	1 28	–113 1	220–230*	124 0
$K[AlH_4]$	1 33	–166 7	276–296	129 0
$Cs[AlH_4]$	2 84	–165 0	294–325	150 8
$Mg[AlH_4]_2$	1 05	–234	118	—
$Ca[AlH_4]_2$	—	–184 3	230	—

* Т пл 185 ± 5 °С

А неперехидных металлов групп III и IV и переходных металлов крайне неустойчивы Их обычно получают взаимод $Li[AlH_4]$ с галогенидами металлов в эфире при т-рах от –120 до –80 °С При повышении т-ры эти А разлагаются с выделением H_2, $(AlH_3)_n$ и металла

А четвертичных аммониевых оснований имеют общую ф-лу $R_4N[AlH_4]$ Если R – низший алкил, то А – кристаллы, если высший, А – вязкие жидкости, более стойкие к окислению и гидролизу, чем производные низших оснований Получают эти соединения обменной реакцией $Li[AlH_4]$ с R_4NHal

К А относят также гидриды, содержащие ион $[AlH_6]^{3-}$ (напр, $Na_3[AlH_6]$ с плотн 1,48 г/см³ и т разл 260 °С), сложные комплексы, образуемые гидридоалюминатами щелочных и щел-зем металлов, напр р-римые в эфире $Li_2[Mg(AlH_4)_4]$, $Li[Mg(AlH_4)_3Cl]$

Для синтеза витаминов, спиртов оптически активных соед используют А общей ф-лы $M[AlH_nX_{4-n}]$, где X – алкокси и др О три-*трет*-бутоксиалюмогидриде Li см *Литий алюмогидрид*

Лит Комплексы металлоорганических, гидридных и галоидных соединений алюминия, М., 1970, Wiberg E, Amberger E, Hydrides of the elements main groups I–IV, Amst–L–N Y, 1971 См также лит при ст *Борогидриды металлов*
А И Горбунов, П А Стороженко.

АЛЮМОСИЛИКА́ТЫ, группа прир. и синтетич. *силикатов*, содержащих в составе комплексных анионов Al и Si. Типичные примеры комплексных анионов – $[AlSiO_4]^-$, $[AlSi_2O_6]^-$, $[AlSi_4O_{10}]^-$, $[Al_2Si_3O_{10}]^{2-}$. Частичное замещение в силикатах атомов Si на атомы Al создает вследствие их различных валентностей избыточный отрицательный заряд, компенсируемый внедрением в кристаллическую решетку А. катионов Na^+, K^+, Mg^{2+} или Ca^{2+}, реже Ba^{2+} и Li^+.

А. распространены в природе и составляют до 50% массы земной коры. К ним, в первую очередь, относятся: *полевые шпаты*, напр. ортоклаз $K[AlSi_3O_8]$, альбит $Na[AlSi_3O_8]$, анортит $Ca[Al_2Si_2O_8]$; глинистые минералы (см. *Глины*); *слюды*, напр. мусковит $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$; *нефелин* $Na[AlSiO_4]$ и др.

А. прир. происхождения, не содержащие кристаллизационной воды и групп OH, – тугоплавкие, термически стойкие в-ва. Все А. не раств. в воде, разлагаются фтористоводородной к-той, расплавами щелочей и карбонатов щелочных металлов. Нек-рые А. медленно взаимод. с CO_2 и водой, подвергаясь в прир. условиях выветриванию с образованием кварца и др. минералов.

Синтетич. А. получают гидротермальным синтезом, нагреванием Al_2O_3 и SiO_2 с оксидами металлов.

Прир. А. – компоненты шихты в произ-ве керамики, стекла, цементов и др.; слюды – электро- и теплоизоляционные материалы; нефелин – сырье для получения Al. Синтетич. А. образуют осн. кристаллич. фазу керамич. материалов; некрые из них, напр. *цеолиты* $M_{2/n}\cdot Al_2O_3\cdot xSiO_2\cdot yH_2O$ (n – степень окисления щелочного или щел.-зем. металла M), – адсорбенты в хроматографии, а также при очистке, осушке и разделении газов, реагенты при умягчении воды, катализаторы, носители катализаторов и др.

Лит Минералы Справочник, т 1–3, М., 1960–81, Годовиков А А, Минералогия, М., 1975
В И Страхов

АЛЮМОТО́Л, бризантное гранулированное ВВ, представляющее собой литую смесь тринитротолуола с порошкообразным Al. Обладает высокой водоустойчивостью. Энтальпия взрыва (–5,3 МДж/кг) на 25–30% больше, чем у гранулированного тринитротолуола (тротила) и аммонита. Дополнит. теплота выделяется в результате взаимод. Al с продуктами взрывчатого превращения тротила (CO_2, H_2O и CO). Особенно интенсивно теплота выделяется при взрывании А. в скважинах, заполненных водой: вода препятствует расширению продуктов взрыва, повышает давление в них и участвует в окислении Al. Скорость детонации сухого А. 4000 м/с (для гранул с насыпной плотн. 1 г/см^3), водонаполненного 5500–6000 м/с. Критич. диаметр детонации водонаполненного А. ниже, чем сухого.

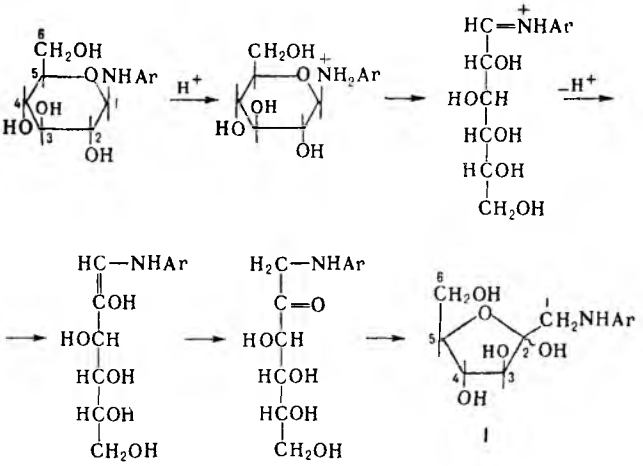
Получают А. в цилиндрич. колонне, в к-рую подается вода. В верх. части колонны над пов-стью воды находится суспензия порошкообразного Al в расплавленном тринитротолуоле. Через дырчатую перегородку капли суспензии попадают в воду, и тринитротолуол кристаллизуется. В результате образуются гранулы серого цвета размером 2–5 мм.

А – одно из самых мощных пром. ВВ. Применяют его на открытых горных разработках при взрывании крепких горных пород в скважинах, заполненных водой. Так как А. – дорогое ВВ, его часто применяют в сочетании с более дешевыми составами (гранулитами, граммонитами и др.).

Лит. см при ст *Акватол*
Б Н Кондриков

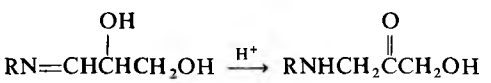
АМАДО́РИ ПЕРЕГРУППИРО́ВКА, изомеризация N-гликозидов альдоз в 1-амино-1-дезоксикетозы (соед. Амадори) в условиях кислотного катализа (см. схему)

Фуранозная форма (ф-ла I, знак ~ обозначает, что моносахарид м.б. α- или β-аномером) находится в равновесии с ациклич. и пиранозными формами углевода. Состав равновесной смеси зависит от заместителя в аминогруппе



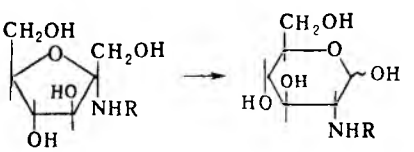
и характера р-рителя. Наиб. легко перегруппировываются производные первичных ароматич. аминов. А.п. описана также для производных первичных и вторичных алифатич. аминов (дибензиламина, пиперидина, морфолина и др.). Выходы 50–80%. Заместители, уменьшающие электронную плотность на атоме N, препятствуют изомеризации.

Перегруппировку, подобную А.п., претерпевают шиффовы основания, получаемые из глицеринового альдегида:



А.п. используют на одной из стадий пром. синтеза рибофлавина, а также в препаративных целях. Перегруппировка открыта М. Амадори в 1925.

N-Гликозиды кетоз в условиях кислотного катализа претерпевают изомеризацию в 2-амино-2-дезоксиальдозы по механизму, подобному А.п. (ретроперегруппировка Амадори, или перегруппировка Хайнса), напр.:



Производные алифатических аминов изомеризуются часто самопроизвольно, производные ароматических аминов – при нагр. в среде, состоящей из смеси диоксана и карбоновой к-ты. Ретроперегруппировка открыта К. Хайнсом в 1959.

Перегруппировка и ретроперегруппировка Амадори – часть сложных взаимод. углеводных и белковых компонентов пищ. продуктов, происходящих при кулинарной обработке.

Лит Степаненко Б Н, Химия и биохимия углеводов (моносахариды), М., 1977, с 114–17, Paulsen H, Pflughaupt K-W, в кн The Carbohydrates Chemistry and biochemistry, 2 ed, v. 1 B, N Y – [a o], 1980, p 881–927
К В Вацуро

АМАЛЬГА́МЫ (ср.-лат. amalgama – сплав, через араб., от греч. málagma – мягкая подкладка), сплавы металлов с ртутью В зависимости от соотношения компонентов, природы металла и т-ры представляют собой гомогенные системы (жидкие или твердые р-ры, твердые интерметаллиды) или гетерогенные. Напр., для Ga–Hg в интервале 28–204 °C существуют две несмешивающиеся жидкие фазы – р-р Ga в Hg и р-р Hg в Ga. Р-римость (ат. %) металлов в ртути при 25 °C составляет: In – 70,3, Tl – 43,7, Cd – 10,1, Zn – 6,4, Pb – 1,9, Bi – 1,6, Sn – 1,2, Ga – 3,6, Mg – 3,0,

Au – 0,13, Ag – 0,078, Al – $1{,}5\cdot10^{-2}$, Mn – $3{,}7\cdot10^{-3}$, Cu – $7{,}4\cdot10^{-3}$, Ni – $1{,}5\cdot10^{-5}$, Ti – $2{,}1\cdot10^{-5}$, Zr – $2{,}3\cdot10^{-6}$, Co – $1{,}1\cdot10^{-7}$, Fe – $1{,}0\cdot10^{-7}$, Pt – $3{,}1\cdot10^{-7}$. Эвтектика Hg – Tl (8,55 ат. % Tl) с т. пл. – 59 °С – наиб. легкоплавкий металлич. сплав. При нанесении ртути на пов-сть заметно р-римых в ней металлов и платины образуется смачивающая пленка жидкой А.; этот процесс наз. амальгамированием.

Твердые интерметаллиды (иногда наз. меркуридами) образуются в большинстве изученных систем металл – ртуть. Так, с Mg ртуть образует $MgHg_2$, MgHg, Mg_5Hg_3, Mg_2Hg, Mg_5Hg_2, Mg_3Hg. Т-ра плавления меркуридов выше, чем у ртути, а иногда даже выше, чем у второго компонента. Напр., для LiHg она составляет 596 °С. Не образуют меркуридов, напр., Zn, Al, Ga, Pb, Bi, Sb.

При нагр. А. ртуть испаряется. Из А. металлов с высокой т-рой кипения ртуть можно удалить нагреванием практически полностью. Т. к. растворенный металл в жидкой А. измельчается до атомного состояния и на пов-сти сплава не образуется плотная оксидная пленка металла, большинство А. химически очень активно. Так, алюминий в А., в отличие от компактного металла, быстро реагирует с O_2 воздуха при комнатной т-ре.

А. низкоплавких металлов (Ga, In, Tl, Sn, Cd и др.) легко образуются при их нагревании с ртутью. Щелочные металлы взаимод. с Hg со значит. выделением тепла, поэтому при получении А. их добавляют к ртути небольшими порциями. Золото, на пов-сти к-рого отсутствует оксидная пленка, при соприкосновении с ртутью мгновенно образует А., к-рую можно удалить действием HNO_3.

Образованию А. большинства металлов препятствует оксидная пленка на их пов-сти. Поэтому для приготовления А. часто используют электрохим. выделение металла на ртутном катоде, снятие защитной пленки с помощью разл. реагентов, р-ции вытеснения металлами ртути из р-ров ее солей и др. Так, А. алюминия образуется при действии обработанного соляной к-той Al на р-р $Hg(NO_3)_2$. Приготовление А. (кроме А. благородных металлов) целесообразно проводить в инертной атмосфере или под слоем защитной жидкости, т. к. растворенные в ртути металлы легко окисляются O_2 воздуха.

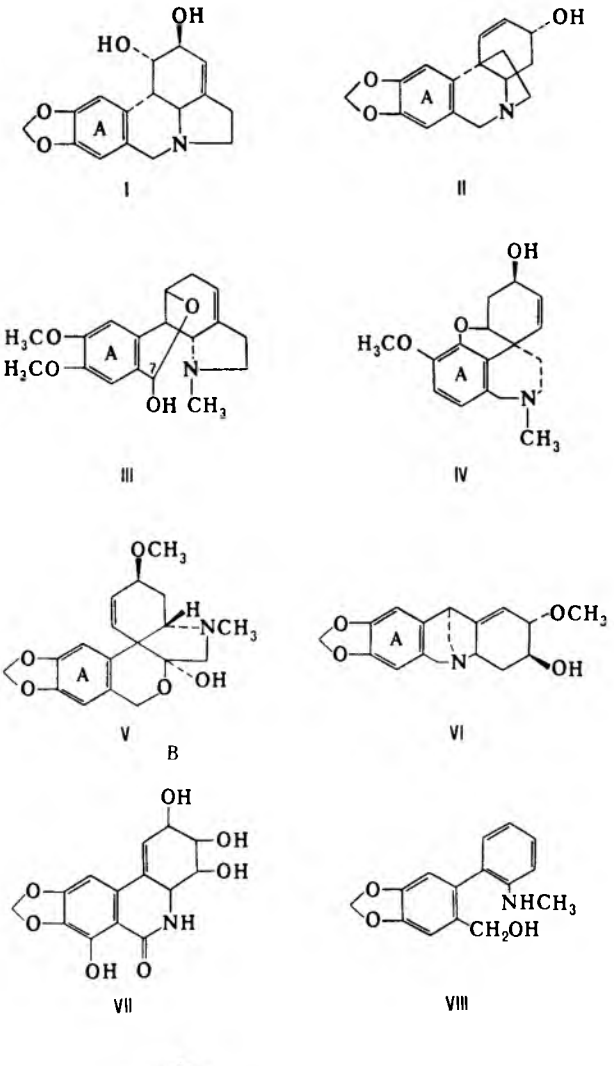
При действии А. натрия на конц. р-ры солей аммония и при электролизе этих р-ров с ртутным катодом образуется А. аммония, в к-рой нейтральная частица NH_4^0 ведет себя как атом металла. При комнатной т-ре эта А. быстро разлагается с выделением NH_3 и H_2.

А. – промежут. продукты при извлечении Au и др. благородных металлов из руд и концентратов. Методами амальгамной металлургии выделяют и подвергают глубокой очистке в электролизерах с ртутным катодом Ga, In, Tl, Pb, Zn, Sb, РЗЭ и др. элементы, извлекают из продуктов переработки полиметаллич. руд Cd, Cu, Ag и др., получают порошкообразные металлы и сплавы, в т. ч. сплавы компонентов с высокими т-рами плавления (Ti – Zr, W – Zr и др.) и с сильно различающимися т-рами плавления и кипения (Cd – Pd, Cd – Ti и др.). А. натрия используют при получении NaOH высокой чистоты. А. щелочных металлов и Zn – восстановители в орг. синтезе. А. используют в разл. приборах (нормальные элементы Вестона, электроды в полярографах и др.).

Лит. Козин Л. Ф., Физико-химические основы амальгамной металлургии, А.-А., 1964, его же, Амальгамная металлургия, К., 1970, его же, Амальгамная металлургия, А.-А., 1973, Козловский М. Т., Зебрева А. И., Гладышев В. П., Амальгамы и их применение, А.-А., 1971 *С. И. Дракин*

АМАРИЛЛИСОВЫЕ АЛКАЛОИДЫ, выделены из растений семейства амариллисовых. Наиб. богаты А. а. растения родов кринум (Crinum), подснежник (Galanthus), белоцветник (Leucojum), нарцисс (Narcissus), унгерния (Ungernia). А. а. включают ок. 200 представителей. Выделяют группы ликорина (ф-ла I), кринина (II), ликоренина (III), галантамина (IV), тацеттина (V) и монтанина (VI).

В молекулах большинства А. а. имеется тетрациклич. структура из 15 атомов С. Исключения немногочисленны, напр. нарциклассин (VII) и исмин (VIII), к-рые биогенетически связаны с кринином. Для всех А. а. характерно наличие в молекуле ароматич. кольца А с кислородсодержащими заместителями: HO—, CH_3O—, —OCH_2O—.



Биогенетич. предшественники А. а. – фенилаланин и тирозин, образующие соед. типа норбелладина (IX), к-рые также выделены из растений. Из IX окислит. сочетанием получаются, напр., алкалоиды групп I, II и IV.

А. а. за редким исключением – кристаллич. в-ва со слабыми основными св-вами. Многие из них проявляют физиол. активность: алкалоиды групп I и IV обладают св-вами анальгетиков и снотворным действием; нарциклассин – сильный антимитотик (задерживает деление ядер клеток); тацеттин (т. пл. 210–211 °С) угнетающе действует на клетки определенных видов сарком. Препараты из растений рода унгерния применяют в народной медицине Востока как бактерицидные и ранозаживляющие ср-ва. В медицине используют *ликорин*, а также галантамин [т. пл. 127–128 °С, $[\alpha]_D$ – 118,8° (этанол)] – антихолинэстеразное ср-во.

Лит. Садритдинов Ф. С., Курмуков А. Г., Фармакология растительных алкалоидов и их применение в медицине, Таш., 1980, Dopke W., Ergebnisse der Alkaloid chemie, v. 1–2, B., 1976–78 *М. В. Тележенецкая*

АМБИДЕНТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (амбифункциональные соединения), имеют два реакционных центра, связанных

в единую мезомерную (сопряженную) систему. Соед., имеющие неск. таких центров, наз. полидентными.

Наиб. важная группа А. с. – амбидентные анионы: енолят-ионы моно- и 1,3-дикарбонильных соед., аллил-анионы, анионы нитроалканов, гетероциклич. соединений ряда пиррола и индола, цианид- и тиоцианат-ионы и др. Особая подгруппа – анионы, к-рые имеют атом с неподеленной парой электронов, не принимающей участие в сопряжении, напр. нитрит-, оксимат-, диазотат- и сулифинат-ионы.

Направление р-ции амбидентного аниона зависит от природы противоиона (р-ции 1 и 2), р-рителя (3), электроф. агента (4 и 5) и самого иона (6 и 7):

$$KCN + AlkI \rightarrow AlkCN + KI \quad (1)$$

$$AgCN + AlkI \rightarrow AlkNC + AgI \quad (2)$$

$$CH_3C(=O^-K^+)CHCOOC_2H_5 + AlkOTs \xrightarrow{C_6H_6} CH_3COCH(Alk)COOC_2H_5 + KOTs \quad (3)$$

$$\xrightarrow{[(CH_3)_2N]PO} CH_3C(OAlk)=CHCOOC_2H_5 + KOTs$$

$$KSCN + AlkCl \longrightarrow AlkSCN + KCl \quad (4)$$

$$KSCN + CH_3OCH_2Cl \longrightarrow CH_3OCH_2NCS + KCl \quad (5)$$

$$K[CH_3COCHCOOC_2H_5] + AlkOTs \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3C(OAlk)=CHCOOC_2H_5 + KOTs \quad (6)$$

$$K[CH(COOC_2H_5)_2] + AlkOTs \rightarrow$$

$$\rightarrow AlkCH(COOC_2H_5)_2 + KOTs, \quad (7)$$

где Ts – 4-$CH_3C_6H_4SO_2$. Для объяснения влияния первых трех факторов обычно используют *«жестких» и «мягких» кислот и оснований принцип.*

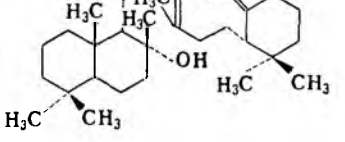
Амбидентные анионы широко применяют для создания новой связи С—С в результате алкилирования, ацилирования, р-ций конденсации енолят-ионов. Алкилирование нитрит-, цианид- и сульфинат-ионов – важный метод синтеза нитроалканов, нитрилов и сульфонов соответственно.

Известны также другие А. с., напр. карбоксониевые и триарилметильные катионы, аллильные радикалы, N-алкилоксазолиниевые соли.

Лит. Хюниг С, «Успехи химии», 1967, т. 36, в. 4, с. 693–719, Шевелев С. А, там же, 1970, т. 39, в. 10, с. 1773–800, Реутов О. А, Курц А. Л, там же, 1977, т. 46, в. 11, с. 1964–94, Reutov O. A, Beletskaya I. P, Kurts A. L, Ambident anions, N. Y, 1983 *А. Л. Курц*

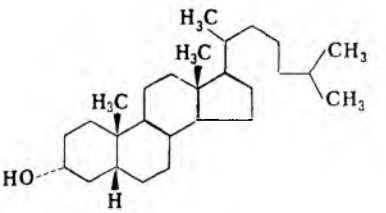
АМБРА (от араб. анбар), воскообразное в-во, образующееся в пищеварит. тракте кашалотов. Свежая А. имеет черный цвет и резкий фекальный запах. Под действием солнечных лучей, кислорода и морской воды она твердеет, приобретая серый цвет и тонкий приятный запах, благодаря к-рому высоко ценится в парфюмерии. Как благовоние и лекарство А. известна с древних времен.

А. не раств. в воде, раств. в большинстве орг. р-рителей (в эфире – частично; нерастворимая часть составляет 10–16%); в парфюмерии используется в виде спиртовых настоек.

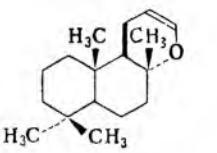


I

Осн. компоненты А. – нелетучие политерпеновые соед., придающие ей св-ва фиксатора запаха, – амбреин ф-лы I (25–45%), эпикопростанол II (30–40%) и др. Запах А. обусловливают летучие соединения (менее 0,3%) – амброксид III, циклич. кетоны, альдегиды, спирты и др.; все они образуются в результате окисления амбреина на воздухе (фотосенсибилизаторы процесса – содержащиеся в амбре порфирины).



II



III

А. извлекают из кишечника кашалотов или собирают с пов-сти морей, где они обитают. В промсти из доступных растит. бициклич. лабдановых дитерпеноидов вырабатывают полноценные заменители А.; в частности, из склареола (14-лабден-8,13-диола) получают амброксид.

Лит. Lederer E. «Industrie de la parfumerie», 1953, v. 8, p. 189–97, Jegou E. [a o.], «Nouveau journal de chimie», 1977, v. 1, № 6, p. 529–31, Mookherjee B. D, Patel R. R, VII International congress on essential oils, 1979, p. 479–82 *П. Ф. Вид.*

АМЕ́НИЙ-КАТИО́НЫ (имений-катионы) $RR'C{=}\overset{+}{N}{:}$, неустойчивые промежут. соед., претерпевающие, как правило, внутримол. перегруппировку.

АМЕРИ́ЦИЙ (от Америка, по месту открытия; лат. Americium) Am, искусств. радиоактивный хим. элемент III гр. периодич. системы; ат. н. 95; относится к *актиноидам.* Стабильных изотопов не имеет. Получены 13 изотопов с мас. ч. 237–246, в т. ч. ядерные изомеры изотопов ^{242}Am и ^{244}Am. Наиб. долгоживущие изотопы ^{241}Am ($T_{1/2}$ 432 года) и ^{243}Am ($T_{1/2}$ 7370 лет) – α-излучатели (α-излучение сопровождается γ-излучением). Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $5f^76s^26p^67s^2$; степень окисления от +2 до +7 (наиболее характерна +3); энергия ионизации $Am^0 \rightarrow Am^+$ 6,0 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,0–1,2; атомный радиус 0,174 нм; ионные радиусы Am^{3+}, Am^{4+}, Am^{5+} и Am^{6+} соотв. 0,0962, 0,0888, 0,0860 и 0,0800 нм.

А. – серебристо-белый металл, светящийся в темноте под действием собственного α-излучения. При обычной т-ре и давлении меньше 5 ГПа устойчива модификация с двойной гексагон. решеткой типа α-La ($a = 0{,}3468$ нм, $c = 1{,}1241$ нм, $z = 4$, пространств. группа $R6_3/mmc$). Выше 600 °С устойчива модификация с кубич. гранецентриров. решеткой ($a = 0{,}4894$ нм). При давл. 11–14 ГПа и нормальной т-ре получены две др. модификации. Т. пл. 1173 °С, т. кип. 2607 °С; рентгеноструктурная плотн. 13,67 г/см^3 (20 °С); C_p^0 25,85 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 1437 кДж/моль; S_{298}^0 54,84 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара в интервале т-р 830–1180 °С: $\lg p$(Па) = 13,7319 – $- 16961/T - 1{,}238 \lg T$.

По хим. св-вам А. во многом подобен лантаноидам. Окисляется кислородом, давая при его недостатке оксид AmO. Взаимод. с разб. к-тами, образуя соли Am^{3+}. Энергично реагирует с газообразным H_2 уже при 50 °С, давая гидрид $AmH_{2,7\pm0,3}$; известны также дигидрид AmH_2 и тригидрид AmH_3.

При прокаливании на воздухе $Am(NO_3)_3$, $Am(OH)_3$ или $Am_2(C_2O_4)_3$ образуется диоксид AmO_2 – черные кристаллы с кубич. решеткой. При восстановлении диоксида водородом получают сесквиоксид Am_2O_3 – коричневые

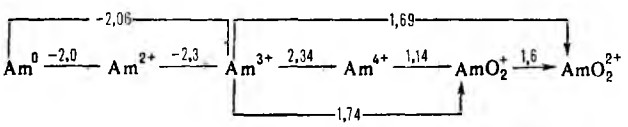
кристаллы; при 600 °С образуется модификация Am_2O_3 с кубич. решеткой ($a = 0{,}1103$ нм), при 800 °С – с гексагональной ($a = 0{,}3817$ нм, $c = 0{,}5971$ нм). Существует непрерывный ряд нестехиометрич. оксидов состава от AmO_{2-x} до $AmO_{1,5+x}$. Известен гидроксид $Am(OH)_3$, а также $Am(OH)_4$, получаемый при действии H_2O_2 на соли Am^{3+} в водных р-рах NH_3 либо окислением $Am(OH)_3$ гипохлоритом Na или H_2O_2 в щелочной среде. При взаимод. AmO_2 со смесью H_2S и CS_2 при 1400–1500 °С образуется сесквисульфид Am_2S_3.

С галогенами А. дает тригалогениды; известны также AmF_4, AmF_5 и AmF_6. Трифторид AmF_3 – розовые кристаллы с гексагон. решеткой типа LaF_3 ($a = 0{,}4067$ нм, $c = 0{,}7225$ нм); т. пл. 1393 °С; плохо раств. в воде и орг. р-рителях; получают действием газообразного HF на AmO_2 при 150 °С или осаждением фтористоводородной к-той из водного р-ра солей А. в виде гидрата с послед. обезвоживанием при 85 °С. Тетрафторид AmF_4 – коричневые кристаллы с моноклинной решеткой типа UF_4 ($a = 0{,}1249$ нм, $b = 0{,}1047$ нм, $c = 0{,}8190$ нм); выше 635 °С разлагается до AmF_3; получают фторированием AmF_3 или AmO_2 элементным фтором при 400–500 °С. Трихлорид $AmCl_3$ – розовые кристаллы с гексагон. решеткой ($a = 0{,}738$ нм, $c = 0{,}425$ нм); получают взаимод. AmO_2 с CCl_4 при 800 °С или с HCl при 250–300 °С. Трибромид $AmBr_3$ (белые кристаллы) и триодид AmI_3 (желтые кристаллы) получают взаимод. AmO_2 соотв. с $AlBr_3$ или AlI_3 при 500 °С.

Известны также оксигалогениды AmOCl и AmO_2F_2, а также комплексные фториды $Rb[AmF_6]$ и $(NH_4)_4[AmF_8]$.

К соед. Am(III) относятся также арсенат $AmAsO_4$, ванадат $AmVO_4$, ниобат $AmNbO_4$, фосфат $AmPO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, перксенат $Am_4XeO_6 \cdot 40H_2O$ и др. Выделены кристаллич. соед. Am(V) – $RbAmO_2CO_3$, $NH_4AmO_2CO_3$ и $K_5[AmO_2(CO_3)_3]$. Кристаллич. соединения Am(VI) – америцилацетат $NaAmO_2(C_2H_3O_2)_3$, америцилаты Li_4AmO_5 и Li_6AmO_6.

Формальные окислит. потенциалы А. (в В) в кислом р-ре:



Для ионов Am^{3+}, Am^{4+}, AmO_2^+ и AmO_2^{2+} $\Delta H^0_{обр}$ оценивается соотв. $-616{,}7$, $-406{,}0$, $-805{,}0$, $-651{,}9$ кДж/моль. Разб. водные р-ры Am(III) имеют розовую окраску, концентрированные – желтую. В кислых р-рах соед. Am(III) образуется ион Am(VI), а ие Am(V). В конц. р-рах фторидов щелочных металлов, а также в присут. H_3PO_4, $Na_4P_2O_7$ или ненасыщ. гетерополианионов устойчив Am(IV). Неустойчивость Am(IV) обусловлена его диспропорционированием, самовосстановлением вследствие α-радиолиза р-ров, а также восстановлением водой до Am(III).

Am(V) образуется при окислении Am(III) в р-ре K_2CO_3 гипохлоритом или пероксодисульфатом Na, O_3, а также при восстановлении Am(VI) ионами Cl^-, Br^-, NO_2^- или H_2O_2. В кислой среде Am(V) существует в виде иона AmO_2^+; Am(V) диспропорционирует в конц. р-рах минеральных к-т с образованием Am(III) и Am(VI), медленно восстанавливается H_2O_2, I^- и др. до Am(III). Под действием α-излучения ^{241}Am происходит самовосстановление Am(V) до Am(III). Ион Am(VI) образуется при окислении Am(III) озоном в р-ре $NaHCO_3$ или щелочи, ионами $S_2O_8^{2-}$ или Ag^{2+} в слабокислой среде либо в р-рах карбонатов щелочных металлов, при анодном окислении Am(III), а также при окислении Am(V) в горячих разб. р-рах $HClO_4$ или HNO_3 действием O_3, Ce^{4+} или Ag^{2+}. В кислых р-рах Am(VI) присутствует в виде иона америцила AmO_2^{2+}. Р-ры Am(VI) светло-желтые в 1 М $HClO_4$, светло-коричневые в 1 М HNO_3, желто-зеленые в 1 М HF, красно-коричневые в 1 М H_2SO_4. Ионы AmO_2^{2+} – сильные окислители, восстанавливаются N_2H_4, NH_2OH, H_2O_2 или I^- до Am^{3+}. Под действием α-излучения ^{241}Am происходит самовосстановление Am(VI) до Am(V).

С металлич. Pu А. образует непрерывный ряд твердых р-ров в интервале концентраций А. 6–80% по массе.

Изотоп ^{241}Am образуется в результате ядерных р-ций:

$$^{239}Pu(n,\gamma)^{240}Pu(n,\gamma)^{241}Pu \xrightarrow[13{,}24\ ч]{\beta^-} {}^{241}Am$$

Он м. б. выделен также из отработанного ядерного топлива после его хранения в течение неск. лет (в США ежегодно извлекают ок. 4 кг). Изотоп ^{243}Am получают по ядерным р-циям:

$$^{241}Am(n,\gamma)^{242}Am \xrightarrow{\text{Электронный захват}}$$

$$\rightarrow {}^{242}Pu(n,\gamma)^{243}Pu \xrightarrow[4{,}984\ ч]{\beta^-} {}^{243}Am$$

Извлекают А. с помощью ионного обмена с использованием в кач-ве элюентов р-ров NH_4CNS или конц. HCl, а также экстракцией трибутилфосфатом, третичными аминами и др.

Металлич. А. получают восстановлением его фторидов или диоксида: AmF_4 – кальцием при 1500–1600 °С в бомбе или тигле из MgO; AmF_3 – парами Ba в танталовом тигле при 1100–1200 °С в глубоком вакууме; AmO_2 – лантаном при 1500 °С или торием при 1550 °С.

Изотоп ^{241}Am – исходное в-во для получения в ядерных реакторах трансурановых элементов с высшими атомными номерами. Смесь ^{241}Am с ^{9}Be – источник нейтронов в дефектоскопии.

А. высокотоксичен; ПДК для ^{241}Am и ^{243}Am в открытых водоемах соотв. 70,3 и 81,4 Бк/л, в воздухе – $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ и $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ Бк/л.

А. синтезирован и идентифицирован в 1944 Г. Сиборгом, Л. Морганом, Р. Джеймсом и А. Гиорсо.

Лит. см. при ст. *Актиноиды.* *Б. В. Громов.*

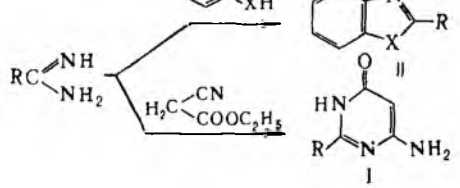
АМИДИНЫ, производные карбоновых к-т общей ф-лы

$$RC(=NR')NR''R''',$$

где R, R′, R″, R‴ – H или орг. остаток. Сильные основания. В своб. виде многие неустойчивы и используются в виде солей. Так, формамидин $HC(=NH)NH_2$ известен только в виде гидрохлорида (т. пл. 80 °С), ацетамидин $CH_3C(=NH)NH_2$ – в виде гидрохлорида (т. пл. 166–167 °С), бензамидин $C_6H_5C(=NH)NH_2$ – в виде основания, гидрохлорида и его дигидрата (т. пл. 75–80, 169 и 72 °С соотв.).

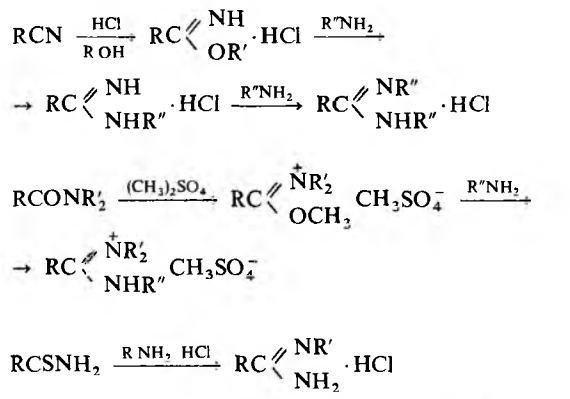
N-Моно- и N,N′-дизамещенные А. могут существовать в двух таутомерных формах: $RC(=NR')NHR'' \rightleftarrows RC(=NR'')NHR'$. Они довольно легко гидролизуются в кислой и щелочной средах до амидов. Могут подвергаться переаминированию с образованием других А. (в приведенном ниже ур-нии $R'' = Alk$ или Ar), амидразонов ($R'' = NHR'''$) и амидоксимов ($R'' = OH$): $RC(=NH)NHR' + R''NH_2 \rightarrow RC(=NR'')NHR'$.

А. используют для синтеза гетероциклич. соединений. Так, при взаимод. А. с производными малонового или цианоуксусного эфира, β-дикетонами, енаминокетонами образуются замещенные пиримидины (ф-ла I), с *о*-аминофенолом – бензоксазолы (II; X = O), с *о*-фенилендиамином – бензимидазолы (II; X = NH):



I

А. получают обычно из нитрилов, амидов, тиоамидов и др. производных карбоновых к-т по р-циям:



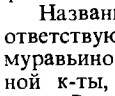
Ряд А. обладает высокой биол. активностью. Амидиновый фрагмент (обычно в составе гетероцикла) входит в структуру мн. лек. препаратов, напр. нафтизина, галазолина, фентоламина, хлордиазепоксида.

Лит Граник В Г, «Успехи химии», 1983, т 52, в 4, с 669–702, Mohre H, Schriftenr Bundesapothekerkammer Wis Fortbild Gelbe Reihe, Bd 2. 1974. S 233; Chemistry of amidines and imidates, ed by S Patai, L–[a o], 1975

В Г Граник

АМИ́ДЫ КАРБО́НОВЫХ КИСЛО́Т [от ам(миак)], ацилпроизводные аммиака или аминов, соед. общей ф-лы RC(O)NR′R″. Незамещенные у атома N амиды (А.) $RCONH_2$ наз. первичными; моно- и дизамещенные А. RCONHR′ и RCONR′R″ (R′ и R″–орг. остаток)–соотв. вторичными и третичными. Соед., содержащие две ацильные группы у атома азота RCON(R′)COR″, наз. имидами, а соединения с тремя ацильными группами RCON(COR′)COR″–триациламинами. По др. классификации соед., содержащие одну, две или три ацильные группы, наз. соотв. первичными, вторичными или третичными. Циклич. аналогами А. являются *лактамы*. Об А. сульфокислот см. *Сульфамиды*.

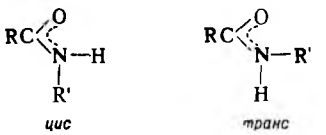
Названия первичных А. производят от названий соответствующих к-т, напр. $HCONH_2$–формамид, или амид муравьиной к-ты, CH_3CONH_2–ацетамид, или амид уксусной к-ты, $C_6H_5CONH_2$–бензамид, или амид бензойной к-ты. В названиях N-замещенных А. заместители перечисляются перед названием незамещенного А., напр. $HCON(CH_3)_2$–N,N-диметилформамид.



Кроме жидких формамида и N-метилформамида, первичные и вторичные А.–кристаллич. в-ва, большинство третичных–жидкости. Низшие алифатич. А. хорошо раств. в воде, простейшие ароматические–умеренно в горячей воде. Между молекулами А., содержащими хотя бы один атом H при атоме N, возникают водородные связи.

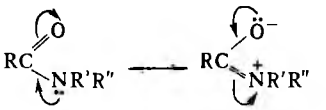
В ИК-спектрах первичных А. имеются две полосы поглощения, характерные для своб. NH_2-группы, ок. 3500 и 3400 $см^{-1}$ и две полосы, характерные для группы C=O, при 1690–1630 $см^{-1}$ (т. н. амидная полоса I) и 1620–1590 $см^{-1}$ (амидная полоса II) Вторичные А. имеют одну полосу поглощения NH-группы в области 3460–3420 $см^{-1}$ и две полосы поглощения группы C=O в областях 1690–1630 и 1550–1510 $см^{-1}$. У третичных А–одна полоса поглощения группы C=O («амид I») в области 1670–1630 $см^{-1}$. В спектре ЯМР сигналы протонов NH_2-группы проявляются в интервале от 5 до 8 м д в шкале δ.

Вследствие частичной двоесвязанности N=C и, следовательно, затруднения своб. вращения вокруг связи C(O)–N А. могут существовать в *цис*- и *транс*-формах:



цис *транс*

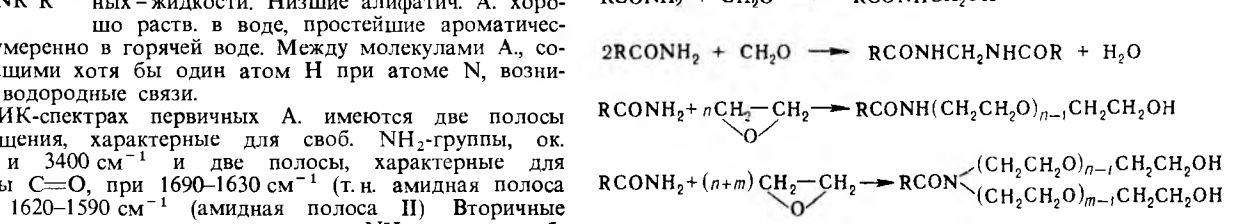
В водных р-рах А. обычно имеют нейтральную р-цию, что обусловлено сопряжением своб. электронной пары атома N с двойной связью карбонильной группы:



Однако первичные и вторичные А. могут проявлять слабые амфотерные св-ва, а третичные–слабые основные. Так, с сильными минер. к-тами они образуют непрочные легко гидролизующиеся соли. Основные св-ва N-алкилзамещенных А. выражены сильнее, чем у незамещенных. Напр., N,N-диметилацетамид образует с HCl соль, устойчивую в виде конц. водных р-ров, а с $HClO_4$ и H_2PtCl_6–прочные хорошо кристаллизующиеся соли. В среде уксусного ангидрида А. количественно оттитровываются р-ром $HClO_4$. При взаимод. с щелочными металлами у первичных и вторичных А. атом H аминогруппы замещается металлом, образуя, напр., RCONHNa.

При кипячении с конц. водными р-рами минер. к-т или щелочей А. гидролизуются до к-т. Под действием HNO_2 легко дезаминируются: $RCONH_2 + HNO_2 \rightarrow RCOOH + N_2 + H_2O$. Восстанавливаются до аминов $RCH_2NR'R''$ натрием в спиртовой среде, алюмогидридом Li или H_2–над меднохромовыми катализаторами. Первичные А. дегидратируются до нитрилов под действием P_2O_5, Al_2O_3, SiO_2, H_3PO_4 или др.; при действии гипобромитов или гипохлоритов в щелочном р-ре превращаются в первичные амины (Гофмана перегруппировка). Взаимод. вторичных и третичных А. с PCl_5, $SOCl_2$ и т. п. приводит к имидоилхлоридам RCCl=NR′ или α-хлориммониевым солям $RCCl{=}\overset{+}{N}R'R''Cl^-$, которые при нагревании расщепляются на нитрилы RCN и алкилгалогениды (см. *Брауна реакция*).

С бромом и хлором А образуют соотв. N-бром- и N-хлорамиды, с формальдегидом и окисью этилена–N-метилоламиды, N,N′-метилен-*бис*-ациламиды и разл. N-оксиэтильные производные амидов, имеющие большое пром. значение, напр.:



В пром-сти А. синтезируют взаимод. к-т или чаще их хлорангидридов, ангидридов, эфиров с NH_3 (аммонолиз) либо амином (*аминолиз*). Еще один пром. способ–неполный гидролиз нитрилов в присут. H_2SO_4 или Cu: $RCN + H_2O \rightarrow RCONH_2$. Разработаны непрерывные контактно-каталитич. аммонолиз и аминолиз к-т при

200–280 °С в присут. катализаторов дегидратации (Al_2O_3, SiO_2 и др.); выход А. 95–98%.

В лаб. условиях А. можно синтезировать также р-цией кетенов с NH_3 или амином (напр., $CH_2{=}C{=}O + NH_3 \rightarrow CH_3CONH_2$), N-алкилзамещенные А. – взаимод. амидов с алкилгалогенидами, N-алкил- и N-арилзамещенные – с использованием *Бекмана перегруппировки* или перегруппировки Шмидта:

$$RCOR' + HN_3 \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ H^+} RCONHR' + N_2$$

Образование А. используют для защиты аминогруппы и для идентификации первичных и вторичных аминов (преим. в виде ацетамидов и бензамидов), а также карбоновых к-т (в виде незамещенных А., анилидов, бензиламидов). Особое значение методы защиты NH_2-группы имеют в синтезе пептидов (см. *Белки*).

А. – пластификаторы бумаги, искусственной кожи, ПВХ, экстрагенты нек-рых радиоактивных металлов, сырье в произ-ве полимеров, промежут. продукты в синтезе красителей и сульфамидных препаратов и др.

Лит Бюлер К, Пирсон Д, Органические синтезы, пер с англ, ч 2, М 1973, с 384–430, Органикум, пер с нем, т 2, М, 1979, с 84–99, Общая органическая химия, пер с англ, т. 4, М, 1983, с. 388–536, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 2, N Y – [a o], 1978, p 252–59
Н К Садовая

АМИ́ДЫ МЕТА́ЛЛОВ, соед. общей ф-лы $M(NH_2)_n$, где n – степень окисления металла М. Лучше других изучены амиды (А.) щелочных металлов – устойчивые при нормальных условиях кристаллы (см. табл.). Практич. значение имеет амид натрия, к-рый получают взаимод. расплавленного Na с газообразным NH_3 или твердого Na с жидким NH_3 при –30 °С в присут. дисперсного железа. Применяют его для получения NaCN, NaN_3, в произ-ве индиго, синтезе аминопиридинов.

СВОЙСТВА АМИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Показатель	$LiNH_2$	$NaNH_2$	KNH_2	$RbNH_2$	$CsNH_2$
Кристаллич решетка	Тетрагон –	Ромбич *	Моноклинная	Моноклинная	Тетрагон
Пространств группа	$I\bar{4}$	$Fddd$	$P2_1/m$	$P2_1/m$	$P4/nmm$
Плотн, г/см³	1,18	1,39	1,64	2,58	3,43
Т пл, °С	430	208	338	309	262
$\Delta H^\circ_{обр}$, кДж/моль	–179,5	–124 3	–128,9	–113,4	–119,2
S°_{298}, Дж/(моль К)	—	76,90	109,2	—	—
Р-римость в 100 г жидкого NH_3 при 36 °С, г	Не раств	0,17	3,60	>10	—

* Параметры решетки $a = 0{,}8964$ нм, $b = 1{,}0456$ нм, $c = 0{,}8073$ нм число формульных единиц в ячейке $z = 16$

А. металлов II группы также устойчивы. Св-ва их исследованы мало. Значения $\Delta H^\circ_{обр}$ для амидов Ca, Ba, Zn и Cd равны соотв. –382,4, –318,0, –157,3 и –54,0 кДж/моль. А переходных металлов образуются при аммонолизе солей этих металлов и существуют только в жидком NH_3. Удаление NH_3 приводит к разложению этих А.

А. быстро гидролизуются водой с образованием MOH и NH_3. Нагревание приводит к выделению NH_3 и переходу А в имиды или нитриды; А. ряда металлов могут разлагаться при нагр. с выделением N_2 и H_2 и образованием своб металлов или их гидридов. Разложение А. с выделением N_2 и NH_3 происходит также под действием нек-рых окислителей, напр. $KMnO_4$. Углерод при нагр. восстанавливает А до цианидов.

В жидком NH_3 А. проявляют св-ва, характерные для оснований в водных р-рах. Их взаимод. с солями аммония NH_4X приводит к образованию соли металла MX и своб. NH_2, причем переходные металлы координируют NH_3 и образуют аммиакаты.

А. щелочных металлов, Ca, Sr, Ba, Zn и Cd получают растворением соответствующего металла, его гидрида или металлоорг. соед. в жидком NH_3 в присут. катализаторов – переходных металлов или их солей. А. других металлов м.б. приготовлены также путем обменной р-ции KNH_2 с солями этих металлов в среде жидкого NH_3. Многие А. переходных металлов образуются при аммонолизе солей этих металлов жидким NH_3.

А. – восстановители в орг. синтезе.

Лит Jones K, The chemistry of nitrogen, Oxf, 1975, Nicholls D, Inorganic chemistry in liquid ammonia, Amst. – [a o], 1979
П М Чукуров.

АМИЛА́ЗЫ (от лат. amylum – крахмал), ферменты класса гидролаз, катализирующие гидролиз крахмала, гликогена и др. родственных олиго- и полисахаридов, гл. обр. по 1,4-α-глюкозидной связи (см., напр., схему в ст. *О-Гликозид-гидролазы*).

α-А. (мол. м. 50 тыс.) участвует в гидролизе сахаров, содержащих подряд три или более остатков глюкозы. Расщепление связей может происходить между любыми остатками глюкозы, причем остатки моносахаридов в месте разрыва имеют конфигурацию α-аномеров. α-А. превращает амилозу крахмала в глюкозу и мальтозу. Находящийся в крахмале амилопектин, содержащий в молекуле 1,6-α-связи, полностью не гидролизуется – остается разветвленный полисахарид, т. наз. «остаточный декстрин». α-А. обладает слабокислыми св-вами. Ионы Ca^{2+} и Cl^- активируют ее. Присутствует во всех тканях животных и растений, а также в микроорганизмах. По каталитич. активности ферменты из разных источников значительно отличаются друг от друга. α-А. слюны, поджелудочной железы и слизистой кишечника участвуют в переваривании пищи, α-А. печени расщепляет гликоген.

β-А. (мол. м. 50–200 тыс.) последовательно отщепляет остатки β-мальтозы от невосстанавливающего конца цепи полисахаридов. Под действием β-А. из амилозы образуется мальтоза, а из амилопектина также «остаточный декстрин». Содержится β-А. в солоде.

γ-А. (экзо-1,4-α-глюкозидаза; мол. м. 50–100 тыс.) последовательно отщепляет концевые остатки α-D-глюкозы от невосстанавливающих концов цепей полисахаридов с образованием β-D-глюкозы. Способна также расщеплять 1,6-α-связь, если следующие за ней моносахариды соединены в положениях 1 и 4. Содержится в плесневых грибах.

Определение активности А. используют в диагностич. целях, в частности для идентификации гликогеноза. А. (в т.ч. иммобилизованные) применяют в пром-сти: α-А. – для «осахаривания» крахмала, γ-А. – для произ-ва глюкозы.

Лит MacAllister R V, «Advances in Enzyme Regulation», 1964, v 3, p 15–46, The enzymes, 3 ed, v 5, N Y – L, 1971, p 115–89, Mechanisms of sacharide polymerization and depolymerization, N Y [a o], 1980, p 73–100, 209–14
В И Муронец

АМИЛАМИ́НЫ, бесцв. жидкости (см. табл.) с аммиачным запахом. Первичные А. легко раств. в воде, вторичные и третичные практически не раств.; все А. легко раств. в орг. р-рителях. По хим. св-вам А. – типичные алифатич.

СВОЙСТВА АМИЛАМИНОВ

Соединение	Мол м	Т пл, °С	Т кип, °С	d_4^{20}	n_D^{20}	pK_a (вода 25 °С)	Т всп, °С
Амиламин (пентиламин) $C_5H_{11}NH_2$	87,17	–55	104,4	0,7547	1,4118	10,63	7
Диамиламин (дипентиламин) $(C_5H_{11})_2NH$	157,30	–90	202–203	0,7771	1,4272	11 85	51
Триамиламин (трипентиламин) $(C_5H_{11})_3N$	227,44		240–245	0,7907	1,4367	—	
втор-Амиламин (1-метилбутиламин) $C_3H_7CH(CH_3)NH_2$	87,17		91	0,7417 (18 5 С)	1 4010 (25 °С)		
трет-Амиламин (1,1-диметилпропиламин) $C_2H_5C(CH_3)_2NH_2$	87,17	–105	78,5	0,7610	1,4034	10,85	–1

амины. В пром-сти А. (кроме *трет*-А.) получают аминированием спиртов аммиаком в присут. H_2 и катализаторов (напр., Ni на Cr_2O_3) при 160–220 °С и повыш. давлении, напр.:

$$C_5H_{11}OH + NH_3 \rightarrow C_5H_{11}NH_2 \rightarrow (C_5H_{11})_2NH \rightarrow (C_5H_{11})_3N$$

Состав образующейся смеси зависит от строения спирта, условий и соотношения реагентов. Из вторичных спиртов не образуются третичные А. С повышением молярного соотношения NH_3 : спирт возрастает выход первичных А. *трет*-А. получают гидролизом N-*трет*-амилформамида. В пром-сти и препаративно А. получают также взаимод. амилхлоридов с NH_3. Применяют А. для получения лек. ср-в, красителей, экстрагентов, ингибиторов коррозии, флотореагентов, ускорителей вулканизации, антиоксидантов, инсектицидов. А. раздражают кожу и слизистые оболочки.

Лит Малпасс Дж Р, в кн Общая органическая химия, пер с англ, т 3, М, 1982, с 11–91, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 2, N Y–[a o], 1978, p 272–83

В А Бобылев

АМИЛЕ́НЫ, см. *Пентены*.

АМИЛОВЫЕ СПИРТЫ (от греч. ámylon – крахмал) $C_5H_{11}OH$, мол. м. 88,15, бесцв жидкости (см табл.) с характерным запахом. В воде раств. 1-пентанол, 3-метил-1-бутанол и 2-метил-2-бутанол, остальные А. с. – плохо. А. с. обладают всеми св-вами, характерными для *спиртов*: с щелочными металлами образуют алкоголяты, с минеральными и карбоновыми к-тами – сложные эфиры, с альдегидами (кетонами) – ацетали (кетали), с NH_3 – амины. Первичные спирты окисляются в альдегиды и затем в к-ты, вторичные – в кетоны, третичные – с разрушением молекулы. А. с. дегидрируются в альдегиды или кетоны в присут. катализаторов, напр. соед. Cu, Ag, Zn, дегидратируются H_2SO_4 с образованием олефинов или простых эфиров, а в присут. Al_2O_3, ThO_2, цеолитов – только олефинов.

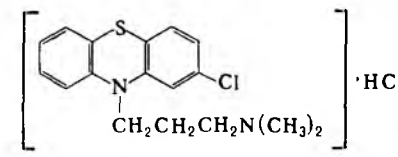
В пром-сти получают: смесь первичных спиртов (1-пентанола и 2-метил-1-бутанола), выпускаемую под назв. «амиловые спирты», а также изоамиловый спирт (3-метил-1-бутанол) – оксосинтезом из бутенов; смесь всех изомеров («пентазол») – хлорированием пентанов с послед. гидролизом хлорпентанов; смесь 2- и 3-пентанолов с 2-метил-2-бутанолом («амиленгидрат») – гидратацией пентенов; смесь 2-метил- и 3-метил-1-бутанолов выделяют из сивушного масла. Указанные пром. продукты используют как р-рители для масел, жиров, синтетич. и прир. смол, восков; экстрагенты солей U и Nb; стабилизаторы алкильных производных Pb, хлорированных углеводородов, азотсодержащих гетероциклов, фенолов. Сложные эфиры А с. – пластификаторы ПВХ и ацетилцеллюлозы, душистые в-ва в парфюмерии и произ-ве фруктовых эссенций (см. *Изоамилацетат*), р-рители хлоркаучука, добавки к дизельным топливам для повышения цетанового числа (амилнитрат) и др.

А. с. обладают раздражающим действием, поражают нервную систему. Для 1-пентанола $ЛД_{50}$ 0,12–1,04 мл/кг (крысы, перорально), ПДК 10 мг/м³; для 3-метил-1-бутанола $ЛД_{50}$ 0,21–3,4 мл/кг (крысы, перорально).

Лит Ullmanns Enzyclopadie, 4 Aufl, Bd 7, Weinheim, [1974]

К А Алексеева

АМИНАЗИ́Н [хлорпромазин, амплиактил, ларгактил; гидрохлорид 2-хлор-10-(3-диметиламинопропил)фенотиазина], мол м. 355,33; бесцв. кристаллы; гигроскопичен; т. пл. 194–198 °С; раств. в воде, этаноле и хлороформе, практически не раств. в эфире и бензоле. Водные р-ры бактерицидны; дают осадок при подщелачивании. Получают А. конденсацией 1-хлор-3-диметиламинопропана с 2-хлорфенотиазином, образующимся при нагр. 3-хлорфениламина



СВОЙСТВА АМИЛОВЫХ СПИРТОВ

Показатель	1-Пентанол (*н*-амиловый) $CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	2-Пентаиол (*втор*-амиловый) $CH_3(CH_2)_2CH(OH)CH_3$	3-Пентанол $(CH_3CH_2)_2CHOH$	2-Метил-1-бутанол* $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH$	3-Метил-1-бутаиол (изоамиловый) $(CH_3)_2CH(CH_2)_2OH$	2-Метил-2-бутаиол (*трет*-амиловый) $CH_3CH_2C(OH)(CH_3)_2$
Т пл, °С	−78,5	—	—	< −70	−117,2	−11,9
Т кип, °С	137,8	119,3	115,6	128	131,4	101,8
d_4^{20}	0,8144	0,8090	0,8218	0,8160	0,8120	0,8090
n_D^{20}	1,4099	1,4053	1,4098	1,4097	1 4078	1 4052
η, мПа с	3,31 (25 °С) 1,33 (60 °С)	—	4 12 (25 °С) 1,09 (60 °С)	5,09 (20 °С) 1,44 (60 °С)	3,86 (23,8 °С)	3,79 (25 °С) 0,99 (63 °С)
C_p при 20 °С, Дж/(г К)	2,981	3,395	—	—	2,278	3,153
$\Delta H_{исп}^{\circ}$, Дж/г	504,9	—	405,3	418,7	441,3	444,6
Азеотропиая смесь с водой						
т кип, °С	95,8	91,7	91,7	93,8	95,15	87,35
содержанне воды, % (по массе)	54,4	36,5	36,0	41,5	49,6	27,5
Т всп, °С	49	34	30	~40	43	19
Т самовоспл, °С	300	340	360	—	340	435
КПВ, %	1,3–10,5	1,2–8	~1,2–8	~1,2–8	~1,2–8	~1,2–8

Примечания Для 3-метил-2-бутанола (*втор*-изоамилового спирта) $(CH_3)_2CHCH(OH)CH_3$ т кип 112 °С, d_4^{20} 0,812, n_D^{20} 1,4095 Для 2,2-диметил-1-пропаиола (неопентилового спирта) $(CH_3)_3CCH_2OH$ т пл 53 °С, т кип 113–114 °С

* Рацемат

Диэтиламиноэтилметакрилат (ДЭАЭМ) $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, мол. м 185,27; бесцв. жидкость; т кип. 43 °С/0,2 мм рт. ст., 85–88 °С/5 мм рт. ст., 112 °С/25 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,9206; n_D^{20} 1,4445; р-римость в воде 1,55% по массе (25 °С). ПДК 800 мг/м³; $ЛД_{50}$ 4,7 г/кг (крысы, перорально).

Диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМ) $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2N(CH_3)_2$, мол. м. 157,21; бесцв. жидкость; т. кип. 62–65 °С/6 мм рт. ст., 70 °С/10 мм рт. ст.;

т-ра замерзания −30 °С; d_4^{20} 0,9321, n_D^{20} 1,4395; η 1,38 (25 °С), 1,10 (40 °С) и 0,57 мм²/с (100 °С); смешивается с водой, медленно гидролизуясь в р-ре; раств. в орг. р-рителях. Т. вспл. 74 °С; $ЛД_{50}$ 1,50 г/кг (крысы, перорально).

Диэтиламиноэтилакрилат (ДЭАЭА) $CH_2=CHCOOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, мол. м. 171,24; бесцв. жидкость; т. кип. 61–63 °С/3 мм рт. ст., 70 °С/6 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,9248; n_D^{20} 1,4425.

Известны А., содержащие вторичную аминогруппу с третичным алкилом или арилом при атоме N, напр. *трет*-бутиламиноэтилметакрилат и фениламиноэтилметакрилат – соотв.

$$CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_2NHC(CH_3)_3$$
$$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2NHC_6H_5$$

Остальные А. с вторичной или первичной аминогруппой существуют в виде солей. При попытке выделения оснований последние претерпевают перегруппировку, превращаясь в гидроксиалкиламиды, напр.:

$$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2NHR \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2=C(CH_3)C(O)N(R)CH_2CH_2OH$$

R – H, первичный или вторичный алкил.

Благодаря наличию в молекуле аминогруппы А. при взаимод. с к-тами образуют соли, с алкилгалогенидами – четвертичные аммониевые соли. По двойной связи полимеризуются и сополимеризуются с др. виниловыми мономерами. Полимеры и сополимеры А. способны к дальнейшим хим. превращениям благодаря присутствию в молекулах сложноэфирной и аминогрупп.

В пром-сти А. получают каталитич. переэтерификацией низших эфиров метакриловой и акриловой к-т диэтил- или диметиламиноалканолами, напр.:

$$CH_2=C(CH_3)COOCH_3 + (C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2 + CH_3OH$$

Процесс проводят при атмосферном давлении или в небольшом вакууме в присутствии ингибиторов полимеризации (фенолы, ароматические амины или др.); катализатор – алкоголят, часто того же аминоспирта, который используют для получения А. Хранят А. в присутствии ингибиторов полимеризации – гидрохинона, *п*-метоксифенола или др.

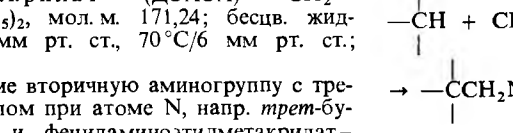
Применяют А.: в произ-ве флокулянтов (полимеры А., содержащие солевые аминогруппы, а также сополимеры А. с амидами ненасыщ. карбоновых к-т или др.), присадок к смазочным маслам и моторным топливам (сополимеры А., в осн. с высшими метакрилатами или акрилатами), каучукоподобных сополимеров ДЭАЭМ с бутадиеном и стиролом, а также латексов (90 мас. ч. бутадиена с 10 мас. ч. ДЭАЭМ), используемых для наполнения, отделки и повышения водонепроницаемости хромовых и юфтевых кож; для прививки на хим. волокна с целью повышения накрашиваемости, светостойкости, улучшения физ.-мех. и санитарно-гигиенич. св-в; для получения текстильно-вспомогат. в-в, ионообменных, лакокрасочных и кинофотоматериалов, фармацевтич. и косметич. препаратов. Перспективно применение А. для синтеза физиологически активных полимеров.

К А. относится также триметакрилат триэтаноламина (ТМА) $[CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2]_3N$ (т. кип. 168–171 °С/0,7 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,0762; n_D^{20} 1,4782), получаемый в пром-сти переэтерификацией метилметакрилата триэтаноламином. ТМА – эффективный структурирующий агент при получении частично сшитых СК, резин и др.; входит в состав печатных красок. Р-р нафтената Со в ТМА (ускоритель БНК-2) применяют в произ-ве стеклопластиков холодного отверждения.

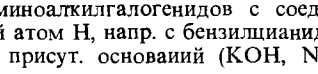
Лит. К рычков М А, Кузовлева Р Г, Фураева И В, Эфиры α, β-ненасыщенных кислот, содержащие аминогруппы в алкоксирадикале Тематич обзор, М, 1977 (Сер Промышленность синтетического каучука), Аскаров М А, Мухитдинова Н А, Назаров А, Полимеризация аминоалкилакрилатов, Таш, 1977. *М А Коршунов*

АМИНОАЛКИЛИ́РОВАНИЕ, введение аминоалкильной группы в молекулу. Осуществляется взаимодействием:

1) соед., содержащих активированный атом Н, с формальдегидом и NH_3 или аминами (*Манниха реакция*):

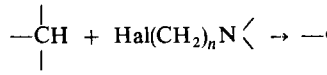


2) аминоалкилгалогенидов с соед., содержащими подвижный атом Н, напр. с бензилцианидом, инденом, флуореном, в присут. оснований (KOH, NaOH, $NaNH_2$ и др.):



где обычно n = 2–6 (р-ция Айслеба); процесс протекает легче, если Hal – хлор или бром, а также при использовании полярных апротонных р-рителей (ДМСО, ДМФА);

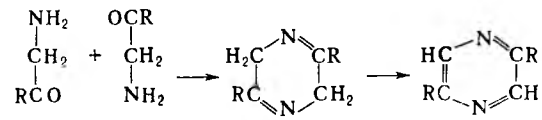
3) ароматич. соед. с N-гидроксиметиламидами в присут. сильных к-т с послед. гидролизом образовавшегося продукта (р-ция Айнхорна):



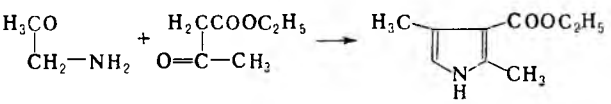
где R – Alk, CH_2Cl, CCl_3, Ph и др.

АМИНОАЛЬДЕГИ́ДЫ И АМИНОКЕТО́НЫ, содержат в молекуле одновременно аминогруппу и карбонильную группу. По взаимному расположению функц. групп в молекуле различают, напр., α-, β-, γ- А. и а.

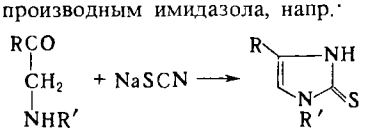
Св-ва А. и а. в большой мере обусловлены взаимным влиянием нуклеоф. аминогруппы и электроф. карбонильной. α-Аминоальдегиды и α-аминокетоны с незамещенной аминогруппой крайне неустойчивы и конденсируются в соединения дигидропиразинового ряда, легко окисляющиеся до пиразинов:



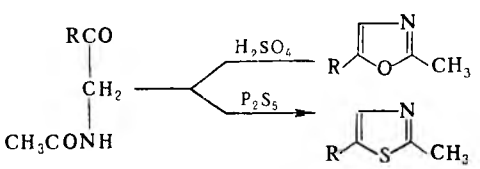
Поэтому на практике используют устойчивые соли или ацетали таких А. и а. При взаимод α-аминоальдегидов и α-аминокетонов с соед., содержащими активную метиленовую группу, образуются производные пиррола, напр.:



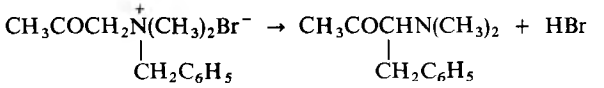
Р-ции с роданидом Na или алкилизотиоцианатами RNCS приводят к производным имидазола, напр.:



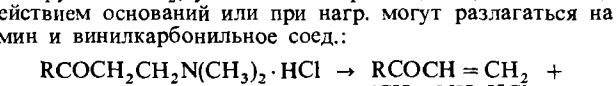
При превращениях N-ацилпроизводных α-аминоальдегидов и α-аминокетонов образуются соед. ряда оксазола и тиазола:



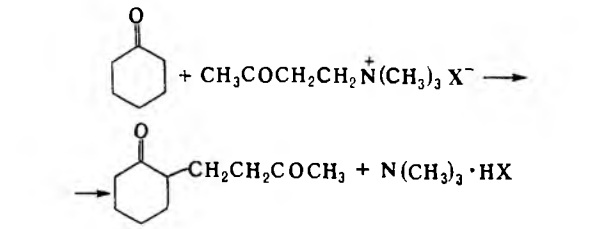
N,N-Дизамещенные α-аминоальдегиды и α-аминокетоны (напр., α-диметиламиноизомасляный альдегид, диметиламиноацетон) более устойчивы. Четвертичные производные α-аминокетонов, содержащие арилметильный радикал у атома N, под действием оснований претерпевают перегруппировку Стивенса:



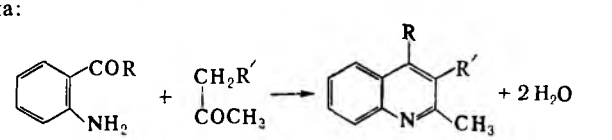
β-Аминоальдегиды и β-аминокетоны, в т. ч. с незамещенной группой NH_2, устойчивее α-производных, однако под действием оснований или при нагр. могут разлагаться на амин и винилкарбонильное соед.:



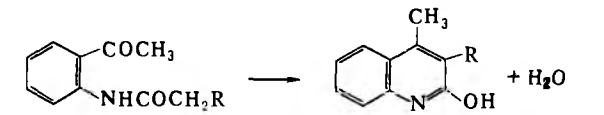
А. и а., содержащие в β-положении к карбонильной группе третичную аминогруппу, и особенно их четвертичные аммониевые соли, взаимод. с соед., имеющими активную метиленовую группу, солями синильной к-ты или др. соед. по схеме:



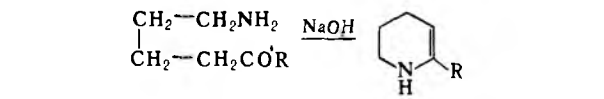
Значительно более устойчивые ароматич. *о*-аминокарбонильные соед. в этой р-ции образуют производные хинолина:



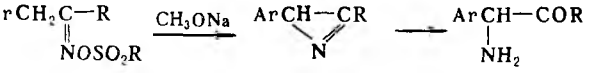
а их N-ацилзамещенные под действием щелочей – 2-гидроксихинолины:



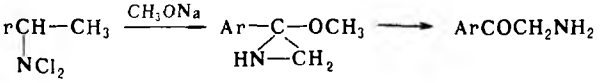
Незамещенные у азота γ- и δ-аминоальдегиды устойчивы только в виде солей; своб. основания циклизуются, напр.:



Алифатич. А. и а. получают в основном взаимод. NH_3 и аминов с ацеталями α-галогенальдегидов и α-галогенкетонов, восстановлением азотсодержащих альдегидов и кетонов (напр., изонитрозоацетона или нитробензальдегидов). α-Аминокетоны получают также из сульфонатов кетоксимов (р-ция Небера):



и перегруппировкой N,N-дихлораминов:



Осн. методы синтеза β-аминокетонов – присоединение NH_3 или аминов к непредельным кетонам, напр.:

$(CH_3)_2C{=}CHCOCH_3 + NH_3 \rightarrow H_2NC(CH_3)_2CH_2COCH_3$,

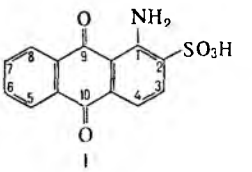
а также *Манниха реакция*. Ароматич. аминоальдегиды получают формилированием диалкиланилинов с послед. окислением, ароматич. аминокетоны – фосгенированием диалкиланилинов и перегруппировкой диациланилинов.

А. и а. применяют для синтеза гетероциклич. соединений, трифенилметановых (напр., 4-*диметиламинобензальдегид*, *Михлера кетон*) и цианиновых (напр., β-аминоакролеин) красителей и лек. в-в (напр., 1-диэтиламино-4-пентанон). Ряд лек. соед. являются аминокетонами, напр фенадон, мидокалм и галоперидол. 4-Диметиламинобензальдегид и *п*-аминоацетофенон – аналитич. реагенты для колориметрич. определения ароматич. аминов и алкалоидов.

Лит.: Кудрин А. Н., Воробьев В Г., Аминокетоны, М., 1970, Геворгян Г. А., Агабабян А Г., Миджоян О Л., «Успехи химии», 1984, т 53, в 6, с 971–1013; 1985, т. 54, в. 5, с 837–74; Mayer D., «Methoden der organischen Chemie», 1977, Bd 7 (2 c), S 2251–307

Д В. Иоффе.

АМИНОАНТРАХИНОНСУЛЬФОКИСЛОТЫ. Наиб. практич. значение имеют 1-аминоантрахинон-2-сульфокислота (1,2-А., ф-ла I), 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислота (**бромаминовая к-та**, БАК; в ф-ле I в положении 4 – заместитель Br), 1-аминоантрахинон-5-сульфокислота (1,5-А.) и ее N-алкилзамещенные. 1,2-А. и БАК в сухом виде – светло-желтые кристаллы; их Na- или K-соли – оранжевые; 1,5-А. – красно-коричневые, а соответствующие ее соли – фиолетовые. А. не имеют характерных т-р плавления; раств. в воде, ДМФА, умеренно – в спирте, плохо – в других орг. р-рителях. В видимой области спектра максимумы поглощения в области 470–485 нм (водные растворы).

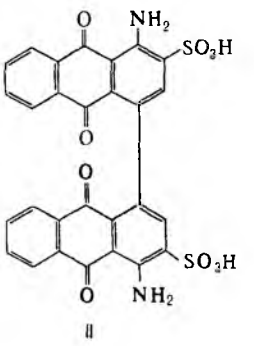


I

А. – сильные к-ты. Образуют гидрохлориды, амиды и эфиры. В 1,2-А. и БАК сульфогруппа затрудняет ацилирование и алкилирование аминогруппы. В 1,5-А. аминогруппа вступает в р-ции, характерные для 1-аминоантрахинона.

При действии одного эквивалента Br_2 на 1,2-А. образуется БАК, при действии двух эквивалентов – 1-амино-2,4-дибромантрахинон. 1,5-А. с Br_2 последовательно образует 1-амино-2-бром- и 1-амино-2,4-дибромантрахинон-5-сульфокислоту. При нагр. 1,2-А. со щелочным р-ром $Na_2S_2O_4$ происходит элиминирование сульфогруппы, а в случае БАК – и галогена с образованием 1-аминоантрахинона. При аминолизе 1,2-А. превращается в 1,2-диаминоантрахинон. 1,5-А. легко обменивает сульфогруппу на амино-, алкокси- и арилоксигруппы, напр. нагревание в спиртовых р-рах щелочей приводит к 1-амино-5-алкоксиантрахиноиу – промежут. продукту в синтезе 1-амино-5-гидроксиантрахинона. Диазотирование аминогруппы в среде конц. H_2SO_4 лежит в основе количеств. определения А.

Важнейшая р-ция БАК, широко используемая в промсти, – взаимод. с аминами в присут. каталитич. кол-в соединений Cu, напр. CuCl, $(CH_3COO)_2Cu$, и слабых оснований ($NaHCO_3$, CH_3COONa), приводящее к 1-амино-4-арил(алкил)аминоантрахинон-2-сульфокислотам (в ф-ле I в положении 4 – заместители NHAr или NHAlk). Последние – светопрочные кислотные красители синего цвета или промежут. продукты в синтезе дисперсных, активных, кационных красителей для крашения в массе и более сложных кислотных красителей. При нагр. БАК в слабокислой среде в присут. соединений Cu в результате биарильной конденсации образуется 1,1′-*бис*-(4-аминоантрахинон-3-сульфокислота) (ф-ла II) – промежут. продукт в синтезе красного пигмента.



II

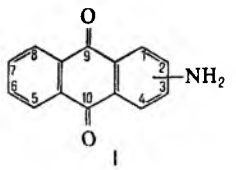
В пром-сти 1,2-А и БАК получают взаимод 1-аминоантрахинона с хлорсульфоновой к-той в сухом нитробензоле или полихлоридах Образующаяся в начале р-ции соль амина при 130 °С перегруппировывается в 1,2-А , реакционную смесь разбавляют водой, отгоняют р-ритель с паром или отделяют водный слой, содержащий 1,2-А , из к-рого ее высаливают добавлением NaCl 1,2-А используют гл обр для получения БАК и обычно без выделения бромируют Br_2 в водном р-ре или суспензии при pH 5,5–6,5 и 5–15 °С 1,2-А получают также сульфированием 1-аминоантрахинона в олеуме в присут Na_2SO_4 или H_3BO_3

1,5-А и ее N-алкилзамещенные получают частичным аммонолизом антрахинон-1,5-дисульфокислоты в присут окислителей (напр, *м*-нитробензолсульфокислоты)

В лаборатории 1,5-А , а также изомерные 1,6-, 1,7-, 1,8-А получают восстановлением соответствующих 1-нитроантрахинонсульфокислот водным р-ром Na_2S при кипении 1,5-А и ее N-алкилзамещенные – промежут продукты в синтезе кислотных и активных красителей

Лит Ворожцов Н Н Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 4 изд М 1955 Горелик М В, Химия антрахинонов и их производных, М, 1983 *С И Попов*

АМИНОАНТРАХИНОНЫ. Практич значение имеют 1-амино- и 2-аминоантрахиноны (1-А и 2-А , ф-ла I), а также N- и 2-алкилзамещенные 1-аминоантрахинона и *диаминоантрахиноны* А – кристаллы (см табл) от оранжевого до темно-красного цвета, не раств в воде, плохо раств в спирте, раств в уксусной к-те, ДМФА, хлороформе, конц H_2SO_4 Из-за акцепторного влияния антрахинонового ядра А – более слабые основания, чем др ароматич амины Для 1-А и его N-монозамещенных характерно наличие сильной внутримолекулярной водородной связи между водородом аминогруппы и кислородом карбонильной Эта связь – причина пониженной основности 1-А по сравнению с 2-А



I

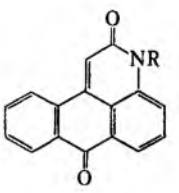
СВОЙСТВА АМИНОАНТРАХИНОНОВ

Заместитель и его положение в ядре антрахинона	Мол м	Т пл °С	$\lambda_{макс}$ нм	pK_a
1 Амино	223 22	253	475	1 0
2 Амино	223 22	302	455	1 3
1 Метиламино	237 25	170	510	1 4
1 Амино 2 метил	237,25	205	480	—

В зависимости от условий А восстанавливаются до аминозамещенных антрацена или 9,10-антрагидрохинона, напр 1-А и 2-А под действием Zn в водном р-ре NH_3 или $Na_2S_2O_4$ в водно-щелочном р-ре превращаются соотв в 1- или 2-амино-9,10-антрагидрохинон, а 2-А под действием красного фосфора в среде HI – в 2-аминоантрацен

1-А и 2-А диазотируются в конц H_2SO_4 с образованием соответствующих сульфатов диазония При галогенировании 1-А последовательно превращается в 1-амино-2-галоген- и 1-амино-2,4-дигалогенантрахиноны – промежут продукты в синтезе антрахиноновых красителей Бромирование 1-метиламиноантрахинона в разб H_2SO_4 приводит к 1-метиламино-4-бромантрахинону – промежут продукту в синтезе дисперсных и катионных красителей, 3-метил-6-бромантрапиридона и красителей на его основе 2-А при хлорировании газообразным Cl_2 в CH_3COOH образует 1,3-дихлор-2-аминоантрахинон, а при бромировании в нитробензоле или CH_3COOH – 3-бром-2-аминоантрахинон 1-Амино-2-метилантрахинон с Br_2 в разб H_2SO_4 образует 1-амино-2-метил-4-бромантрахинон При нитровании 1-А или 1-метиламиноантрахинона в конц H_2SO_4 получают смесь 2- и 4-нитрозамещенных

Важная р-ция 1-А – сульфирование хлорсульфоновой к-той в нитробензоле при 100–120 °С или в избытке олеума с образованием 1-аминоантрахинон-2-сульфокислоты – промежут продукта в синтезе 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислоты (бромаминовой к-ты)



II; R = H, CH_3

При кипячении 1-А в уксусном ангидриде в присут CH_3COOK образуется антрапиридон (ф-ла II, R = H) Ацетилирование 1-метиламиноантрахинона с послед циклизацией в водной щелочи приводит к 1-метилантрапиридону (ф-ла II, R = CH_3)

В пром-сти 1-А и 1-метиламиноантрахинон получают аммонолизом К-соли антрахинон-1-сульфокислоты в автоклаве в 25–30%-ных водных р-рах соотв NH_3 (при 180 °С) или метиламина (при 120–150 °С) Р-ции проводят в присут *м*-нитробензолсульфокислоты для окисления отщепляющегося сульфит-иона Аналогично получают и 2-А из Na-соли антрахинон-2-сульфокислоты, но чаще для синтеза более чистого продукта с большим выходом используют аммонолиз 2-хлорантрахинона при 205 °С и давл 4,5 МПа в присутствии $CuSO_4$ 1-А получают также восстановлением достаточно чистого 1-нитроантрахинона кипячением в водном р-ре Na_2S Лаб способ – взаимод 1-хлорантрахинона с *п*-толуолсульфамидом в амиловом спирте в присут $(CH_3COO)_2Cu$ с послед гидролизом сульфамидной группы в конц H_2SO_4

1-Амино-2-метилантрахинон в пром-сти получают восстановлением 1-нитро-2-метилантрахинона Na_2S, в лаборатории – обработкой 1-А 2 молями $Na_2S_2O_4$ в щелочном р-ре в атмосфере азота с послед добавлением 2 молей формальдегида при 60 °С и дальнейшем окислении воздухом (р-ция Маршалка)

1-А используют также для получения антримидов, фталоилкарбазолов и кубовых красителей 2-А – исходный продукт для получения кубового красителя индантрона, антримидов 1-Амино-2-метилантрахинон – дисперсный оранжевый краситель, используется также в синтезе красителей более сложного строения

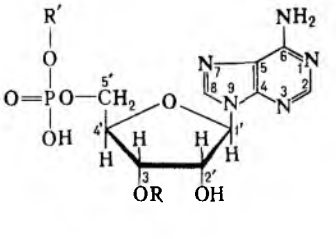
Лит Ворожцов Н Н Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей 4 изд М 1955 Эфрос Л С, Горелик М В Химия и технология промежуточных продуктов, Л 1980 *С И Попов*

АМИНОАЦИЛ-тРНК-СИНТЕТАЗЫ [аминокислота тРНК-лигазы (образующие АМФ)], ферменты класса лигаз, катализирующие аминоацилирование транспортной РНК (тРНК) по схеме

$$A + АК + АТФ \rightleftarrows A\ (АК - АМФ) + ПФ$$

$$A\ (АК - АМФ) + тРНК \rightleftarrows АК - тРНК + АМФ + A,$$

где А – фермент, АК – активируемая аминокислота, АТФ – аденозинтрифосфат, ПФ – пирофосфат, АМФ – аденозинмонофосфат Карбоксильная группа аминокислоты в АК-АМФ связана ангидридной связью с остатком фосфорной к-ты (см ф-лу, R′ – ацил аминокислоты, R = H), а в АК тРНК – сложноэфирной связью с гидроксильной группой в положении 2 или 3′ рибозы концевого остатка аденозина тРНК (в ф-ле R′ – продолжение цепи тРНК, R – аминоацил)



Каждая А специфична только по отношению к одной из 20 аминокислот, входящих в белки, и к одной или нескольким тРНК

Большинство А состоит из 1, 2 или 4 одинаковых полипептидных цепей, а глицил- и фенилаланил-тРНК-синтетазы – из 2, отличающихся друг от друга, пар Мол м полипептидных цепей 30–140 тыс, оптимальная каталитич активность фермента при pH 7–9, p*I* обычно 5–6,5 Многие А содержат два активных центра В индивидуальном состоянии выде-

лены А, специфичные к каждой из 20 аминокислот Известны первичные структуры нескольких А, определенные в осн из нуклеотидной последовательности кодирующих их генов, и пространств структуры тирозил-тРНК-синтетазы и участка молекулы метионил-тРНК-синтетазы, обладающего каталитич активностью

Специфичность р-ций, катализируемых А, очень высока, что определяет точность белкового синтеза в живой клетке Если А осуществит ошибочное аминоацилирование тРНК близкой по структуре аминокислотой, произойдет коррекция путем катализируемого той же А гидролиза ошибочных АК–тРНК до АК и тРНК В цитоплазме содержится полный набор А, кодируемых ядерным геномом, в хлоропластах и митохондриях есть свои А

Лит Киселев Л Л Фаворова О О Лаврик О И Биосинтез белков от аминокислот до аминоацил тРНК М 1984 Спирин А С Структура рибосом и биосинтез белка Пущино, 1984 *О О Фаворова*

АМИНОБЕНЗОЙНЫЕ КИСЛОТЫ $H_2NC_6H_4COOH$, мол м 137,14 Существуют *орто-*, *мета-* и *пара*-изомеры Об *о*-А к см *Антраниловая кислота* Св-ва двух др изомеров приведены в таблице

СВОЙСТВА АМИНОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

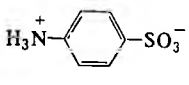
Показатель	*пара*-Изомер	*мета* Изомер
Цвет	Бесцв	Желтыи
Т пл, °С	187	179 5
d_4^{20}	—	1 511
μ Кл м (диоксаи 25 °С)	1 16 10 ^{30}	0 89 10 ^{30}
Р римость %		
в воде	0 59 (25 °С)	0 59 (15 °С)
в спирте	11 3 (96 °С)	2 2 (96 °С)
в эфире	8 21 (56 °С)	1 81 (56 °С)
pK_a	4 92	4 78

Соли А к со щелочными металлами, а также с минер к-тами хорошо раств в воде Для А к характерны р-ции как с участием функц групп, так и замещения в бензольное кольцо Атомы Н аминогруппы легко замещаются на алкил и арил А к легко восстанавливаются, сульфируются и галогенируются Так, в водной суспензии при обычной т-ре в присут PtO_2 *п*-А к гидрируется H_2 до 4-аминоциклогексанкарбоновой к-ты При иодировании хлоридом иода водного р-ра *м*- или *п*-А к при 80–85 °С получают соотв 3-амино-2,4,6-триодбензойную к-ту или 4-амино-3,5-дииодбензойную к-ту

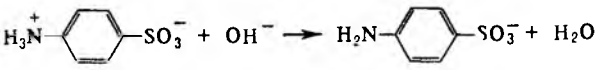
В пром-сти *п*- и *м*-А к получают из соответствующих нитробензойных к-т восстановлением Fe в HCl, каталитич гидрированием водных р-ров (кат – Pt, 85 °С)

п-А к – ростовой фактор микроорганизмов, а также витаминоподобное в-во (его антивитамины – сульфаниламидные препараты) Нек-рые производные *п*-А к применяют для синтеза тиоиндигоидных красителей и азокрасителей Эфиры *п*-А к (этиловый, пропиловый, изопропиловый) – местноанестезирующие ср-ва *м*-А к применяют в произ-ве кубовых красителей и азокрасителей, цветных компонент для фотобумаги *Г И Пуца*

АМИНОБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ (анилинсульфокислоты), соединения общей ф-лы $H_2NC_6H_{5-n}(SO_3H)_n$, где $n = 1, 2, 3, 4$ Кристаллы, не имеющие четких т-р плавления, не раств в орг р-рителях, аминобензолдисульфокислоты хорошо раств в воде, аминобензолмоносульфокислоты – плохо Такие св-ва А (в отличие от бензолсульфокислоты, хорошо р-римой в воде и плавящейся при низкой т-ре) обусловлены их структурой внутр соли, напр для *п*-А (сульфаниловая к-та)



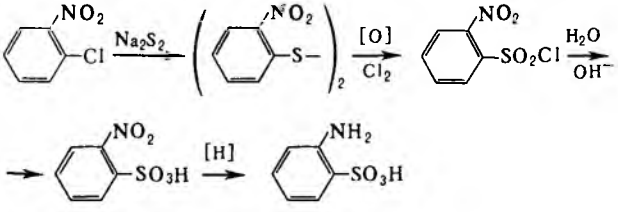
Поэтому по NH_2-группе А не образуют солей с минер к-тами, не алкилируются и не ацилируются Однако кислотность SO_3H-группы в А значительно превышает основность NH_2-группы, вследствие чего А – более сильные к-ты (напр, pK_a при 25 °С 2,48, 3,73 и 3,24 соотв для *о*-, *м*- и *п*-А), чем карбоновые, они м б нейтрализованы щелочью с образованием хорошо р-римой в воде соли



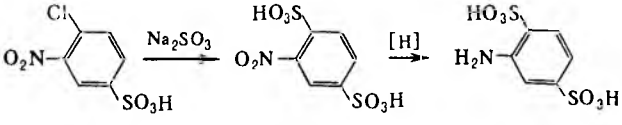
Соль алкилируется и ацилируется по аминогруппе *п*-А сульфируется олеумом при 170–180 °С или конц H_2SO_4 над P_2O_5, превращаясь соотв в 1-аминобензол-2,4-дисульфокислоту или 1-аминобензол-2,4,6-трисульфокислоту, *м*-А – олеумом при умеренной т-ре с образованием смеси 1-аминобензол-2,5-дисульфокислоты, три- и тетрасульфокислот Практич значение для синтеза *м*-аминофенола и его производных имеет замена группы SO_3H на гидроксигруппу сплавлением *м*-А с NaOH при 280 °С

При диазотировании А превращаются в диазобензолсульфокислоты $^-O_3SC_6H_4N_2^+$, используемые в произ-ве азокрасителей Важное значение в синтезе лек ср-в имеет амид *п*-А (см *Сульфамиды*)

В пром-сти *п*-А получают нагреванием анилинсульфата при 180–200 °С в среде полихлорбензолов, *м*-А – сульфированием нитробензола олеумом с послед восстановлением NO_2-группы чугунной стружкой или H_2 (кат – Ni), *о*-А – из *о*-хлорнитробензола по схеме



1-Аминобензол-2,4-дисульфокислоту получают сульфированием *п*-А, 1-аминобензол-2,5-дисульфокислоту – сульфированием *м*-А, а также из 2-хлорнитробензол-5-сульфокислоты по схеме



Наиб практич значение имеет *п*-А, к-рую применяют в произ-ве кислотных азокрасителей для шерсти, шелка и кожи, протравных дисазокрасителей для шерсти, хромовых азокрасителей для кожи, прямых азокрасителей для хлопка, индикатора метилового оранжевого, сульфаниламидных препаратов и др Кроме того, *п*-А – реагент для определения NO_2^- и CN^- и обнаружения Os, Ru, Ce(IV), реактив в гистохимии, напр для блокирования альдегидов в тканях, для определения билирубина в крови *м*-А используют в произ-ве моноазокрасителей, протравных и прямых азокрасителей, оптич отбеливателей, активных красителей, *о*-А – в произ-ве активных и кислотных азокрасителей для шерсти, сине-зеленых полиазокрасителей для хлопка, 1-аминобензол-2,4(и 2,5)-дисульфокислоты – в произ-ве прямых азокрасителей

Лит Эфрос Л С Горелик М В Химия и технология промежуточных продуктов Л 1980 Фрайштат Д М Реактивы и препараты для микроскопии Справочник М 1980 с 376 77 Kirk Othmer encyclopedia, 3 ed v 2 N Y – [a o] 1978 p 309 21 *Р Я Попова*

АМИНОВ N-ОКСИДЫ (N-окиси аминов), производные третичных аминов и гетероароматич соединений, содержащие семиполярную связь $\overset{+}{N}—O^-$ Большинство хорошо раств в воде, ограниченно – в неполярных орг р-рителях Образуют с к-тами устойчивые кристаллич соли $R_3\overset{+}{N}OHX^-$ Расположение четырех заместителей у атома азота тетраэдрическое

СВОЙСТВА N-ОКСИДОВ АМИНОВ

Показатель	$(CH_3)_3\overset{+}{N}—O^-$	$C_6H_5(CH_3)_2\overset{+}{N}—O$	$C_5H_5\overset{+}{N}—O^-$
Т пл, °С	212,0	154,0	65,6
Т кип, °С	—	—	100*
$\mu\ 10^{-30}$, Кл м	16,7	16,15	14 11
pK_a	4,65	4,21	1,90
Потенциал полуволны восстановления, В	−0,456	−0,705	−1,278
$\nu(\overset{+}{N}\rightarrow O^-)$, $см^{-1}$	950–970	—	1230–1320

* При 1 мм рт ст

А. о. – более слабые основания, чем исходные амины. Их основные св-ва определяются отрицат. зарядом на кислороде, по к-рому происходит как присоединение протона, так и алкилирование При действии арилгалогенидов образуются соли тетразамещенного гидроксиаммония, разлагающиеся при обработке щелочью:

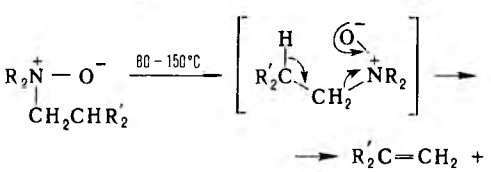
$$R_3\overset{+}{N}—O^- \xrightarrow{C_6H_5CH_2X} (R_3\overset{+}{N}OCH_2C_6H_5)X^- \rightarrow$$
$$\xrightarrow{KOH} R_3N + C_6H_5CHO + HX$$

При ацилировании А. о. происходят след. превращения:

$$(CH_3)_3\overset{+}{N}—O^- \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} [(CH_3)_3N—OCOCH_3] \rightarrow$$
$$\rightarrow (CH_3)_2NCOCH_3 + CH_2O$$

При нагр. алифатич. А о образуют замещенные гидроксиламины (перегруппировка Майзенхаймера) или олефины (перегруппировка Коупа), напр.:

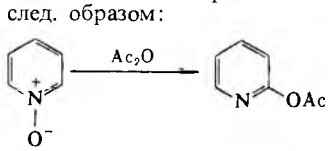
$$R_2R'\overset{+}{N}—O^- \xrightarrow{80–165\,°C,\ NaOH} R_2N—OR'$$



$$\rightarrow R'_2C=CH_2 + R_2NOH$$

где R = Alk, Ar; R′ = $CH_2C_6H_5$, $CH(C_6H_5)_2$, $CH_2CH=CH_2$ А. о. восстанавливаются до аминов гидрированием на Ni или Pd, а также действием производных трехвалентного фосфора, напр $(C_6H_5)_3P$.

В π-электронной системе цикла гетероциклич. А о. группа $\overset{+}{N}—O^-$ может играть роль как донора, так и акцептора электронов. Поэтому А о. такого типа вступают в р-ции электроф и нуклеоф замещения легче, чем соответствующие амины Ацилирование гетероциклич. А. о. происходит след. образом:



N-Оксиды пиридина и его гомологов, производных хинолина нитруются до 4-нитропроизводных. При р-ции с $POCl_3$, PCl_5, $SOCl_2$ образуются 1- и 4-хлорпроизводные, с ангидридами и галогенангидридами к-т – 2-ацилоксипроизводные, с металлоорг. соед.– 2-алкилпроизводные, с анионом CN^- в присут. хлористого бензоила – 4-цианпиридин.

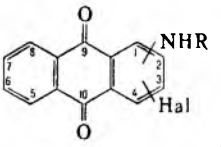
Общий метод получения А о. – окисление третичных аминов действием H_2O_2 в нейтральной (алифатич. амины) или кислой (ароматич. амины) средах, реже – озоном или надкислотами (азотистые гетероциклы). Применяется также исчерпывающее алкилирование гидроксиламина и его производных, циклизация нитро- и нитрозосоединений. Методы анализа А о основаны на восстановлении группы $\overset{+}{N}—O^-$ (потенциометрия).

Алифатич. А. о. – ПАВ в косметике и парфюмерии, коагулирующие и желатинизирующие агенты, ингибиторы полимеризации, р-рители целлюлозы. Нек-рые А. о. обладают противомикробной и противогрибковой активностью.

Лит Иоффе Д В, Эфрос Л С, «Успехи химии», 1961, т 30, в 11, с 1325–51, Общая органическая химия, пер с англ, т 3, М, 1982, с 247–51, Katritzky A R, Lagowski J M, Chemistry of the heterocyclic N-oxides, L – N Y, 1971

Д В Иоффе

АМИНОГАЛОГЕНАНТРАХИНОНЫ, кристаллы (см. табл.) от оранжевого до темно-красного цвета; не раств. в воде, раств. в хлороформе, нитробензоле, ДМФА, конц. H_2SO_4, плохо – в спирте. В видимой области спектра имеют одну полосу поглощения при 430–505 нм.



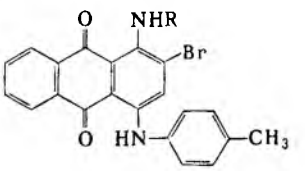
I

Атомы галогена в А. способны легко замещаться на амино- и меркаптогруппы, арильные группы по Ульману, как правило, в присут. Cu и ее солей. Эти р-ции широко используют в пром-сти для получения красителей. Так, 1-амино-2,4-дибромантрахинон или 1-метиламино-4-бромантрахинон с *п*-толуидином при 110–

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАССЫ АМИНОГАЛОГЕНАНТРАХИНОНОВ

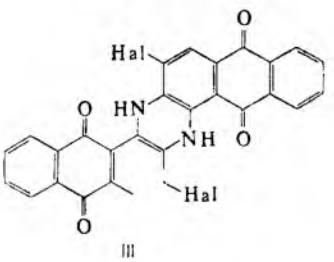
Заместитель и его положение в ядре антрахиноиа (ф-ла I)		Мол м	Т пл, °С
NHR	Hal		
1-NH_2	2-Cl	256,67	197
1-NH_2	4-Cl	256,67	180
1-NH_2	5-Cl	256,67	219
2-NH_2	1-Cl	256,67	237
2-NH_2	3-Cl	256,67	311
1-NH_2	2-Br	302,13	182
1-NH_2	2 Br, 4-Br	381,04	226
2-NH_2	1-Br, 3-Br	381,04	249
2-NH_2	1-Br, 3-Cl	336,58	212
1-CH_3NH	4-Br	316 16	194

120 °С в присут. CH_3COOK и $(CH_3COO)_2Cu$ образуют соотв. 1-амино-2-бром-4-*п*-толуидиноантрахинон (ф-ла II; R = H), сульфированием к-рого получают голубой кислотный краситель, и 1-метиламино-4-*п*-толуидиноантрахинон (II, R = CH_3) – дисперсный синий краситель.



II; R = H, CH_3

1-Метиламино-4-бромантрахинон используют также для произ-ва 3-метил-6-бромантрапиридона – сырья в произ-ве красных и фиолетовых красителей для синтетич. волокон (см. также *Полициклические кубовые красители*).



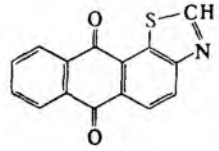
III

2-Амино-1,3-дибромантрахинон или 2-амино-1-бром-3-хлорантрахинон в среде нитробензола в присут. Cu при 180–200 °С подвергаются межмол ариминированию с образованием соотв дибром- или дихлориндантрона – кубовых красителей голубого цвета (III)

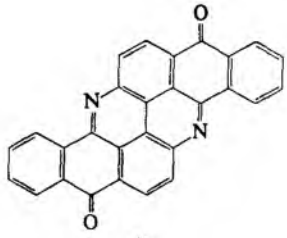
Моногалогенаминоантрахиноны обычно способны к дальнейшему галогенированию, напр. 1-амино-2-хлор- и 1-амино-2-бромантрахиноны при взаимод. с Br_2 в разбавленной H_2SO_4 образуют 1-амино-2-хлор-4-бромантрахинон и 1-амино-2,4-дибромантрахинон – исходные продукты в синтезе синих, фиолетовых и розовых кислотных и дисперсных красителей.

1-Амино-5-хлорантрахинон реагирует с бензоилхлоридом, превращаясь в 1-бензоиламино-5-хлорантрахинон – сырье для получения антрамидов и кубовых красителей на их основе.

2-Амино-1-хлорантрахинон при взаимод. с Na_2S образует 1-меркапто-2-аминоантрахинон – исходный продукт для получения желтых кубовых красителей, являющихся производными антрахинонтиазола (ф-ла IV), а 2-ацетиламино-1-хлорантрахинон в присут. Cu в среде трихлорбензола при 180 °С конденсируется с образованием 2,2′-диацетиламино-1,1′-диантрахинонила, к-рый после одновременного омыления и циклизации в конц. H_2SO_4 превращ. в флавантрон (V) – желтый кубовый краситель и пигмент в полиграфии.

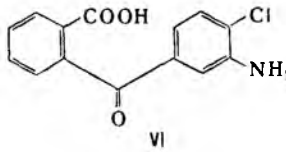


IV



V

В пром-сти 1-амино-2-хлор-, 2-амино-1-хлор-, 1-амино-2-бром-, 1-амино-2,4-дибром-, 2-амино-1,3-дибром- и 1-метиламино-4-бромантрахиноны получают галогенированием в H_2SO_4 соответствующих аминоантрахинонов, а 2-амино-1-бром-3-хлорантрахинон – бромированием 2-амино-3-хлорантрахинона. Последний получают циклизацией 3-амино-4-хлорбензофенон-2′-карбоновой к-ты (VI) в среде H_2SO_4; побочно образуется 1-амино-2-хлорантрахинон; амины разделяют дробным осаждением.



VI

1-Амино-4-хлорантрахинон получают хлорированием 1-бензоиламиноантрахинона с послед. гидролизом образовавшегося 1-бензоиламино-4-хлорантрахинона (промежут. продукт при получении кубовых красителей) в конц. H_2SO_4; 1-амино-5-хлорантрахинон – восстановлением 1-нитро-5-хлорантрахинона кипячением в водном р-ре Na_2S

Лит. Ворожцов Н Н, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 4 изд, М, 1955, Эфрос Л С, Горелик М В, Химия и технология промежуточных продуктов, Л, 1980

С И Попов

АМИНОГЛИКОЗИ́ДНЫЕ АНТИБИО́ТИКИ, содержат в молекуле остатки аминосахаров. Большинство А.а. – гликозиды, агликоны к-рых представляют собой аминоциклогексанолы (такие антибиотики наз. аминоциклитолами).

А.а. и их соли – бесцв. кристаллы; хорошо раств. в воде, не раств. в орг. р-рителях. Продуцируются актиномицетами и нек-рыми видами бактерий из рода Bacillus. Каждый продуцент синтезирует комплекс структурно близких антибиотиков. В пром-сти А.а. получают микробиол. синтезом в ферментерах; из культуральной жидкости сорбируют карбоксилсодержащими катионитами. Выделяют обычно монокомпонентные препараты, в к-рых строго ограничивается содержание примесей родств. компонентов. Реже применяют многокомпонентные препараты, напр. гентамицин – смесь гентамицинов C_1, C_{1A}, C_2 (см. ниже).

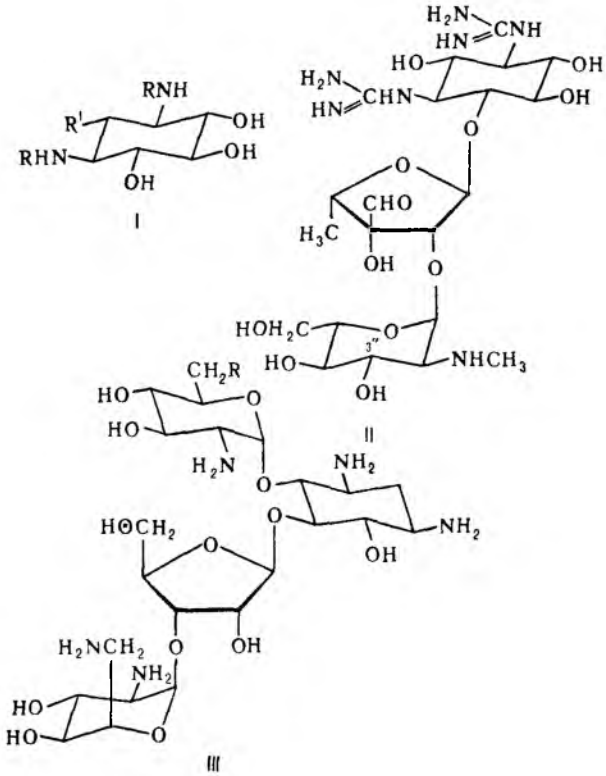
Наиб. значение имеют производные стрептидина [ф-ла I, R = C(NH)=NH, R′ = OH] и 2-дезокистрептамина (I; R = R′ = H).

Важнейшие из них перечислены в таблице.

СВОЙСТВА АМИНОГЛИКОЗИДНЫХ АНТИБИОТИКОВ

Антибиотик	Продуцент	Т пл (с разл.), °С	$[\alpha]_D^{20}$ (метанол), град
Стрептомицин (ф-ла II)	Streptomyces griseus	200[a]	−84[б] −76[a]
Неомицин В (III R = NH_2)	Streptomyces fradiae	—	
Паромомицин (мономицин III, R = OH)	Streptomyces rimosus forma paromomycinus	—	+65
Канамицин А (IV)	Streptomyces kanamyceticus	>250[в]	+146
Гентамицин (смесь)	Micromonospora purpurea,	102 108	+140
Гентамицин C_1 (V)	Micromonospora echinospora	94-100	+158
Гентамицин C_{1A} (VI)			
Гентамицин C_2 (VII)		107 124	+160
Тобрамицин (VIII)	Streptomyces tenebrazius	—	+128
Сизомицин (IX)[г]	Micromonospora inyoensis	198-201	+189

[a] Для хлоркальциевого комплекса состава (II $3HCl)_2$ $CaCl_2$ [б] Для гидрохлорида. [в] Для сульфата. [г] В ф-ле IX двойная связь между атомами С в положениях 4 и 5



I

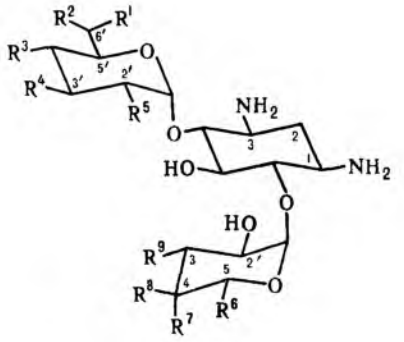
II

III

А.а. угнетают синтез белков микроорганизмами, обладают бактерицидной активностью в отношении стафилококков, большого числа грамотрицательных микроорганизмов и микобактерий туберкулеза. Не всасываются из желудочно-кишечного тракта. Применяются для лечения заболеваний, вызванных грамотрицательными микроорганизмами или смешанной микрофлорой, гнойных заболеваний кожи, инфицированных ран и др. Обладают нефро- и ототоксичностью. Стрептомицин получил наиб. распространение для лечения туберкулеза, для этого же применяют и канамицин.

Использование препаратов неомицина ограничено из-за их высокой токсичности.

Широкое применение А.а. в медицине обусловило появление новых форм микроорганизмов, устойчивых к некрым из этих антибиотиков. Такие микроорганизмы способны вырабатывать ферменты, инактивирующие А.а.



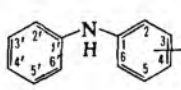
	R¹	R²	R³	R⁴	R⁵	R⁶	R⁷	R⁸	R⁹
IV	H	NH_2	OH	OH	OH	CH_2OH	H	OH	NH_2
V	CH_3	$NHCH_3$	H	H	NH_2	H	OH	CH_3	$NHCH_3$
VI	H	NH_2	H	H	NH_2	H	OH	CH_3	$NHCH_3$
VII	CH_3	NH_2	H	H	NH_2	H	OH	CH_3	$NHCH_3$
VIII	H	NH_2	OH	H	NH_2	CH_2OH	H	OH	NH_2
IX	H	NH_2	H	H	NH_2	H	OH	CH_3	$NHCH_3$
X	H	NH_2	H	H	NH_2	CH_2OH	H	OH	NH_2

путем ацилирования определенных амино- и гидроксигрупп, напр, у производных 2-дезоксистрептамина ацилируются группы в положениях 3, 2′, 3′, 4′, 6′, 2″ (у стрептамицина – гидроксигруппа в положении 3″) Синтезированы «полусинтетич» А а, в к-рых удалены или экранированы указанные группы Подобные препараты не м б субстратами бактериальных ферментов и не инактивируются ими Практич применение нашли дибекацин (X) и амикацин [ф-ла IV, в положении 1 вместо NH_2 находится $NHC(O)CH(OH)CH_2CH_2NH_2$] Последний активен к большинству резистентных форм микроорганизмов и эффективен для лечения тяжелых инфекций

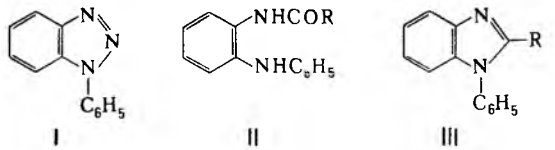
Лит Производство антибиотиков под ред С М Навашина М 1970

А Д Кузовков

АМИНОДИФЕНИЛАМИНЫ, мол м 184,24, бесцв кристаллы Для 2-А (N-фенил-1,2-диаминобензол, N-фенил-*о*-фенилендиамин, *о*-семидин) т пл 79 80 °С, хорошо раств в воде, бензоле, ацетоне, хлороформе, трудно – в лигроине Для 3-А (N-фенил-1,3-диаминобензол, N-фенил-*м*-фенилендиамин) т пл 76–77 °С, т кип 190 °С/2 мм рт ст, хорошо раств в воде, очень хорошо – в большинстве орг р-рителей 4-А (N-фенил-1,4-диаминобензол, N-фенил-*п*-фенилендиамин, *п*-семидин) полиморфен, т пл 66–67 и 74–75 °С, т кип 354 °С (в токе H_2), 170 °С/1 мм рт ст, плохо раств в воде, хорошо – в спирте, эфире, раств в лигроине, ПДК 2 мг/м³

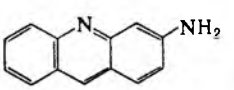


А обладают всеми св-вами ароматич *аминов* Для них характерен также ряд специфич свойств 2-А при нагр с $NaNO_2$ в разб HCl превращается в 1-фенилбензотриазол (ф-ла I), легко ацилируется, напр под действием $(CH_3CO)_2O$ – до N-ацетил-2-А (II, R = CH_3), к-рый при нагр с HCl или NaOH циклизуется в 1-фенил-2-метилбензимидазол (III, R = CH_3), а с HCOOH – в 1-фенилбензимидазол (III; R = H) При перегонке с PbO 2-А превращ в феназин

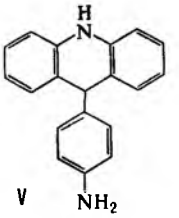


I II III

Р-ция 3-А с муравьиной к-той при 100 °С приводит к N-формил-3-А, к-рый при 175 °С в глицерине под действием соляной к-ты циклизуется в 3-аминоакридин (IV), а при взаимод с 4-аминобензальдегидом – в хризанилин (V), являющийся желто-коричневым красителем для кож



IV



V

При действии на 1 моль 4-А 1 моля $NaNO_2$ диазотируется группа NH_2, при действии 2 молей – нитрозируется группа NH, нитрозированное диазосоединение устойчиво, легко вступает в азосочетание При взаимод 4-А с глицерином и конц H_2SO_4 в нитробензоле (р-ция Скраупа) образуется 6-анилинохинолин, при восстановит алкилировании кетонами под давлением H_2 (кат – Ni) – N-алкил-4-А (напр, с ацетоном – N-изопропил-4-А)

В пром-сти получают только 4-А. – восстановлением 4-нитрозодифениламина H_2 (кат – Ni) в водно-спиртовой среде в присут NaOH при 70–80 °С, выход 90–95% 2-А и 3-А синтезируют восстановлением соответствующих нитродифениламинов Fe в кислой среде (напр, в CH_3COOH) или H_2 (кат – Ni, Pt)

Цветная р-ция на 4-А при смешении р-ра соли 4-А с $FeCl_3$ образуется красная окраска, переходящая в зеленую, при больших концентрациях соли 4-А выпадает зеленый осадок, растворяющийся в конц H_2SO_4 с образованием карминно-красной окраски

А – промежут продукты в произ-ве красителей, в частности 2-А и 4-А – азиновых, 4-А – тиоиндигоидных, диазолей для крашения хлопка 4-А – краситель для меха, в смеси с анилином используется в произ-ве красителя анилинового черного Его N-алкил- и N-фенилпроизводные, напр N-изопропил-4-А (т пл 80,5 °С, трудно раств в воде), N-фенил-4-А (диафен, т пл 152 °С, раств в спирте, не раств в воде), – антиоксиданты и термостабилизаторы полимеров Дихлорцинкат диазосоли 4-А $(C_6H_5NHC_6H_4N_2^+Cl^-) \times$ $\times 2ZnCl_2^-$ – светочувствит компонента диазобумаги для позитивного светокопирования

Н Б Картова

ε-АМИНОКАПРОНОВАЯ КИСЛОТА (6-аминогексановая к-та) $H_2N(CH_2)_5COOH$, мол м 131,2, бесцв гигроскопичные кристаллы горьковатого вкуса, т пл 202–203 °С, p*I* 7,60, хорошо раств в воде, плохо – в этаноле, практически не раств в диэтиловом эфире и $CHCl_3$ Ингибирует фибринолиз в крови и тканях организма, благодаря чему способна останавливать кровотечения, возникающие при повышении фибринолитич активности В механизме действия важную роль играет способность А к блокировать активный центр активатора профибринолизина (плазминогена) и т обр препятствовать переходу последнего в фибринолизин (плазмин) Кроме того, препарат в нек-рой степени угнетает активность фибринолизина В организме А к частично окисляется с образованием γ-аминомасляной к-ты Окислит дезаминирование А к приводит к адипиновой к-те Большое кол-во А к выводится из организма с мочой в неизмененном виде Применяется как антигеморрагич ср-во

К М Лакин

АМИНОКИСЛОТЫ, органические к-ты, содержащие одну или несколько аминогрупп В зависимости от природы кислотной ф-ции А подразделяют на аминокарбоновые, например $H_2N(CH_2)_5COOH$, аминосульфоновые например $H_2N(CH_2)_2SO_3H$ аминофосфоновые, например $H_2NCH[P(O)(OH)_2]_2$, и аминоарсиновые, например $H_2NC_6H_4AsO_3H_2$ Согласно правилам ИЮПАК, название

А. производят от названия соответствующей к-ты; взаимное расположение в углеродной цепи карбоксильной и аминной групп обозначают обычно цифрами, в нек-рых случаях – греч. буквами. Однако, как правило, пользуются тривиальными названиями А.

Структура и физические свойства. По физ. и ряду хим. свойств А. резко отличаются от соответствующих к-т и оснований (см. табл. 1 и 2). Они лучше раств. в воде, чем в орг. р-рителях; хорошо кристаллизуются; имеют высокую плотность и исключительно высокие т-ры плавления (часто разложения). Эти св-ва указывают на взаимод. аминных и кислотных групп, вследствие чего А. в твердом состоянии и в р-ре (в широком интервале pH) находятся в цвиттер-ионной форме. Напр., для глицина кислотно-основное равновесие:

$$\underset{\text{к-та } (pK_a\ 2{,}34)}{H_3\overset{+}{N}CH_2COOH} \overset{-H^+}{\underset{+H^+}{\rightleftarrows}} \underset{\text{цвиттер-ион}}{H_3\overset{+}{N}CH_2COO^-} \rightleftarrows$$

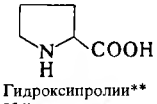
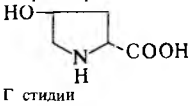
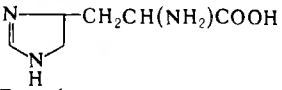
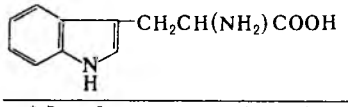
$$\overset{-H^+}{\underset{+H^+}{\rightleftarrows}} \underset{\text{основание } (pK_a\ 9{,}6)}{H_2NCH_2COO^-}$$

Взаимное влияние групп особенно ярко проявляется у α-аминокислот, где обе группы находятся в непосредств. близости, а также у *о-* и *п*-аминобензойных к-т, где их взаимод. передается через систему сопряженных связей. Благодаря электроноакцепторным св-вам группы $-\overset{+}{N}H_3$ резко усиливается кислотность карбоксильных групп, напр. pK_a глицина 2,34, тогда как уксусной к-ты 4,75, β-аланина 3,6. Аминогруппа подвергается взаимокомпенсируемому влиянию электроноакцепторной карбонильной группы и электронодонорного отрицательно заряженного атома кислорода, в результате чего, напр., основность аминогрупп аминоуксусной и *п*-аминобензойной к-т мало отличается от основности соотв. этиламина и анилина. Аминогруппа А. ионизирована в несколько меньшей степени, чем карбоксильная группа, и водный р-р А. имеет слабокислый характер. Значение pH, при к-ром концентрация катионов А. равна концентрации анионов, наз. изоэлектрич. точкой (p*I*). Все А. в изоэлектрич. точке имеют минимум р-римости (в р-рах к-т и щелочей р-римость возрастает). Вблизи p*I* р-ры А. обладают миним. буферным действием, а вблизи p*K* каждой функц. группы – максимальным.

Табл 1 – СВОЙСТВА L-α АМИНОКИСЛОТ

Соединение	Сокращенное обозначение*	Молярное вращение р-ра в 5 н HCl $[M]_D^{24-26}$	p*I*	Р-римость в 100 г H_2O при 25 °С, г
Моноаминомонокарбоновые к-ты				
Глицин $CH_2(NH_2)COOH$	Gly(G)	—	5,97	25,0
Аланин $CH_3CH(NH_2)COOH$	Ala(A)	13,0	6,00	16,6
Аминомасляная** $CH_3CH_2CH(NH_2)COOH$	Abu	21,2	5,98	Легко раств
Валин $(CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH$	Val(V)	33,1	5,96	8,8
Норвалин** $CH_3(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$	Nva	28,2	5,97	10,8 (15 °С)
Лейцин $(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)COOH$	Leu(L)	21,0	5,98	2,2
Норлейцин** $CH_3(CH_2)_3CH(NH_2)COOH$	Nle	32,1		1,2
Изолейцин $CH_3CH_2CH(CH_3)CH(NH_2)COOH$	Ile(I)	51,8	5,94	4,1
Фенилаланин $C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$	Phe(F)	−7,4	5,48	3,0
Моноаминодикарбоновые к-ты и их амиды				
Аспарагиновая $HOOCCH_2CH(NH_2)COOH$	Asp(D)	33,8	2,77	0,5
Глутаминовая $HOOC(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$	Glu(E)	46,8	3,22	0,9
Аспарагин $H_2NCOCH_2CH(NH_2)COOH$	Asn(N)	37,8	5,41	2,5
Глутамин $H_2NCO(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$	Gln(Q)	46,5***	5,65	4,2

Продолжение табл

Соединение	Сокращенное обозначение*	Молярное вращение р-ра в 5 н HCl $[M]_D^{24-26}$	p*I*	Р-римость в 100 г H_2O при 25 С, г
Диаминомонокарбоновые к-ты				
Орнитин** $H_2N(CH_2)_3CH(NH_2)COOH$	Orn	37,5	9,70	Легко раств
Лизин $H_2N(CH_2)_4CH(NH_2)COOH$	Lys(K)	37,9	9,59	Легко раств
Аминокислоты				
Аргинин $H_2NC(=NH)NH(CH_2)_3CH(NH_2)COOH$	Arg(R)	48,1	11,15	15,0
Гидроксиаминокислоты				
Серин $CH_2(OH)CH(NH_2)COOH$	Ser(S)	15,9	5,68	5,0
Треонин $CH_3CH(OH)CH(NH_2)COOH$	Thr(T)	−17,9	5,64	20,5
Тирозин n-$HOC_6H_4CH_2CH(NH_2)COOH$	Tyr(Y)	−21,5***	5,66	0,05
Тиоаминокислоты				
Цистеин $CH_2(SH)CH(NH_2)COOH$	Cys(C)	7,9	5,02	Легко раств
Цистин** $S_2[CH_2CH(NH_2)COOH]_2$	$(Cys)_2$	−530***	5,03	0,01
Метионин $CH_3S(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$	Met(M)	34,6	5,74	3,4
Гетероциклич аминокислоты				
Пролин 	Pro(P)	−69,5	6,30	162,3
Гидроксипролин** 	Hyp	−66,2	5,74	36,1
Гистидин 	His(H)	18,3	7,47	4,19
Триптофан 	Trp(W)	13,0***	5,89	1,1

* В скобках дается однобукв обозначение А, рекомендуемое ИЮПАК
** Некодируемые А к остальные кодируются генетич кодом *** Р-р в 1 и HCl

Табл 2 – СВОЙСТВА АМИНОКИСЛОТ

Соединение	Т пл, °С	p*I*
Метиламиноуксусная (саркозин) CH_3NHCH_2COOH	210–215*	6,12
β-Аминопропионовая (β-аланин) $H_2N(CH_2)_2COOH$	207*	6,95
γ-Аминомасляная $H_2N(CH_2)_3COOH$	203	7,30
L-α-Аминоадипиновая $HOOC(CH_2)_3CH(NH_2)COOH$	206	—
δ-Аминовалериановая $H_2N(CH_2)_4COOH$	157–158*	7,52
ε-Аминокапроновая $H_2N(CH_2)_5COOH$	202–203	7,60
ω-Аминоэнаитовая $H_2N(CH_2)_6COOH$	194–195	—
ω-Аминопеларгоновая $H_2N(CH_2)_8COOH$	189–190	—
ω-Аминоундекановая $H_2N(CH_2)_{10}COOH$	185–186	—
о-Аминобензойная (антраниловая) $H_2NC_6H_4COOH$	145	3,53
м-Аминобензойная $H_2NC_6H_4COOH$	179,5	3,93
п-Аминобензойная $H_2NC_6H_4COOH$	187	3,50
Пиридин-α карбоновая (пиколиновая) C_5H_4NCOOH	135	3,21
Пиридин-β-карбоновая (никотиновая) C_5H_4NCOOH	232	3,37
Пиридин-γ-карбоновая (изоникотиновая) C_5H_4NCOOH	317	3,30
Пиридин-α,β-дикарбоновая (хинолиновая) $C_5H_3N(COOH)_2$	190	—

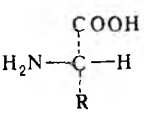
Продолжение табл.

Соединение	Т пл., °С	p*I*
Аминоэтан-β-сульфоновая (таурин) $H_2N(CH_2)_2SO_3H$	~300*	9,08**
п-Аминобензолсульфоновая (сульфаниловая) $H_2NC_6H_4SO_3H$	~290*	3,12**

* Плавление с разл. ** pK_2.

Цвиттер-ионная структура А. подтверждается их большим дипольным моментом (не менее $50 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), а также полосой поглощения 1610–1550 $см^{-1}$ в ИК-спектре твердой А. или ее р-ра.

Все α-А., кроме аминоуксусной (глицина), имеют асимметрич. α-углеродный атом и существуют в виде двух энантиомеров. За редким исключением прир. α-А. относятся к L-ряду (S-конфигурация) и имеют след. пространств. строение:



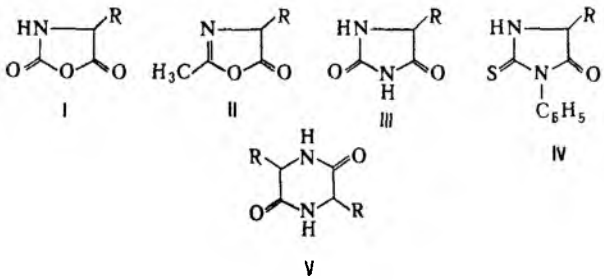
При переходе от нейтральных р-ров к кислым для А. L-ряда увеличивается положит. вращение, для D-ряда – отрицательное. Гидроксипролин, треонин, изолейцин имеют два асимметрич. атома и образуют по две пары диастереомеров. Оптич. активность А. сильно зависит от длины волны поляризованного света (дисперсия оптич. вращения). Как правило, А. более устойчивы к рацемизации, чем их производные. Повышенной конфигурационной стабильностью отличаются N-бензилоксикарбонильные производные А.

Расщепление рацематов А. на оптич. антиподы производят затравочной кристаллизацией их солей с арилсульфокислотами или кристаллизацией диастереомерных солей ацильных производных А. с оптически активными основаниями или солей эфиров А. с оптически активными к-тами. Часто используют энантиоселективный гидролиз ациламинокислот ацилазами или гидролиз эфиров А. эстеразами, причем ферменты атакуют в первую очередь L-А. Перспективно расщепление рацематов лигандообменной хроматографией. Хроматографию используют также для анализа энантиомерного состава А.

Химические свойства. Р-ции по карбоксильным группам А., аминогруппа к-рых защищена ацилированием или солеобразованием, протекают аналогично превращениям карбоновых к-т. А. легко образуют соли, сложные эфиры, амиды, гидразиды, азиды, тиоэфиры, галогенангидриды, смешанные ангидриды и т. д. Эфиры А. под действием натрия или магнийорг. соед. превращаются в аминоспирты. При сухой перегонке в присут. $Ba(OH)_2$ А. декарбоксилируются.

Р-ции аминогрупп А. аналогичны превращениям аминов. А. образуют соли с минер. к-тами и пикриновой к-той, легко ацилируются хлорангидридами к-т в водно-щелочном р-ре (р-ция Шоттена – Баумана) и алкилируются алкилгалогенидами. Метилиодид и диазометан превращают А. в бетаины $(CH_3)_3\overset{+}{N}CHRCOO^-$. С формалином А. дают метилольные или метиленовые производные, а в присут. муравьиной к-ты или каталитически активированного H_2 – N,N-диметиламинокислоты. Под действием HNO_2 ароматич. аминогруппы диазотируются, а алифатические замещаются на гидроксил. При обработке эфиров А. изоцианатами и изотиоцианатами образуются производные мочевины и тиомочевины. При нагр. с содой или при одновремен. воздействии алкоголята и CO_2 А. дают соли или эфиры N-карбоксипроизводных А., а при использовании CS_2 – аналогичные дитиокарбаматы.

Р-ции с одновремен. участием групп NH_2 и COOH наиб. характерны для α-А., к-рые способны образовывать устойчивые 5-членные гетероциклы. С ионами переходных металлов (Cu, Zn, Ni, Co, Pb, Ag, Hg, Cr) α-А. образуют прочные хелатные комплексы, что используется в комплексонах и в комплексообразующих ионообменных смолах на основе аминокарбоновых и аминофосфоновых к-т. При взаимод. с фосгеном α-А. превращаются в циклич. ангидриды N-карбоксиаминокислот (ф-ла I), а при нагр. с уксусным ангидридом или ацетилхлоридом – в азлактоны (II); нагревание А. с мочевиной или обработка изоцианатами дает гидантоины (III), а при использовании арилизотиоцианатов – тиогидантоины (IV).



I II III IV

V

α-А., и особенно легко их эфиры, при нагр. превращаются в 2,5-пиперазиндионы, или дикетопиперазины (V). β-А. при нагр. дезаминируются и образуют α,β-ненасыщенные к-ты, γ- и δ-А. отщепляют воду и образуют 5- и 6-членные лактамы. ε-Аминокапроновая к-та при нагр. образует в осн. полиамид и лишь частично превращ. в капролактам, что характерно и для А. с бо́льшим числом метиленовых звеньев между функц. группами. Бетаины α-А. при нагр. могут обратимо превращ. в эфиры диметиламинокислот, напр.: $(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2COO^- \rightleftarrows (CH_3)_2NCH_2COOCH_3$. При элиминировании триметиламина бетаины β-А. превращ. в ненасыщ. к-ты, γ- и δ-бетаины – в циклич. лактоны. При окислении α-А. образуют альдегиды с укороченной углеродной цепочкой. Из-за положит. заряда на четвертичном атоме N бетаины не образуют солей со щелочами. По аналогичной причине аминосульфоновые и аминофосфоновые к-ты не образуют солей с к-тами.

Анализ. Обычно анализ α-А. основан на взаимод. с нингидрином, в результате к-рого А. расщепляется до альдегида, CO_2 и NH_3, а NH_3 образует с нингидрином фиолетовый краситель. Для количеств. определения измеряют объем выделившегося CO_2 или, чаще, фотометрируют образующийся краситель. Последний метод используется в автоматич. хроматографах, позволяющих разделять на сульфокатионитах и количественно анализировать сложные смеси аминокислот и пептидов. Еще более чувствителен флуоресцентный анализ продуктов реакции А. с *о*-фталевым диальдегидом. Быстро развивается лигандообменный хроматографический анализ А. и пептидов на силикагельных сорбентах в присутствии ионов меди. Бумажная и тонкослойная хроматография чаще используются для качественного анализа. Измерение объема N_2, выделяющегося при дезаминировании А. азотистой к-той, а также титрование А. щелочью в избытке формалина (методы Ван Слайка и Сёренсена) сохранили лишь историческое значение.

Получение. α-А. получают галогенированием карбоновых к-т или эфиров в α-положение с послед. заменой галогена на аминогруппу при обработке амином, аммиаком или фталимидом калия (по Габриелю).

По Штреккеру – Зелинскому α-А. получают из альдегидов:

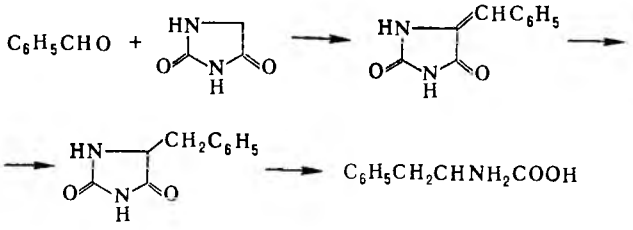
$$RCHO + NaCN + NH_4Cl \rightarrow RCH(NH_2)CN \rightarrow$$
$$\rightarrow RCH(NH_2)CONH_2 \rightarrow RCH(NH_2)COOH$$

Этот метод позволяет также получать нитрилы и амиды соответствующих α-А. По сходному механизму протекает образование α-аминофосфоновых к-т по р-ции Кабачника – Филдса, напр.:

$$RCHO + NH_3 + (C_2H_5O)_2PHO \rightarrow$$
$$\rightarrow RCH(NH_2)P(O)(OC_2H_5)_2$$

В этой р-ции вместо альдегидов м. б. использованы кетоны, а вместо диалкилфосфитов – диалкилтиофосфиты, кислые эфиры алкил(арил)фосфонистых к-т $RP(OH)OR$ и диарилфосфиноксиды Ar_2HPO. Таким путем получен широкий набор комплексонов.

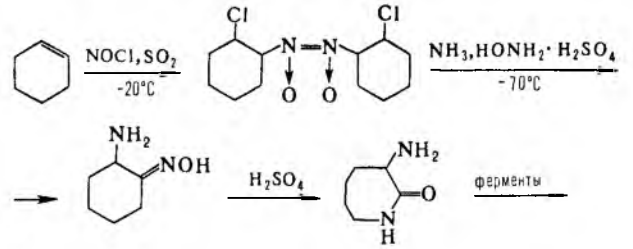
Альдегиды и кетоны или их более активные производные – кетали служат исходными соед. для синтеза α-А. с увеличением числа углеродных атомов на две единицы. Для этого их конденсируют с циклич. производными аминоуксусной к-ты – азалактонами, гидантоинами, тиогидантоинами, 2,5-пиперазиндионами или с ее медными или кобальтовыми хелатами, напр.:



$$H_2CO + (H_2NCH_2COO)_2Cu \rightarrow (HOCH_2)_2C(NH_2)COOH$$

Удобные предшественники α-А. – аминомалоновый эфир и нитроуксусный эфир. К их α-углеродным атомам можно предварительно ввести желаемые радикалы методами алкилирования или конденсации. α-Кетокислоты превращ. в α-А. гидрированием в присут. NH_3 или гидрированием их оксимов или гидразонов.

Нек-рые L-α-А. ввиду сложности синтеза и разделения оптич. изомеров получают микробиол. способом (лизин, триптофан, треонин) или выделяют из гидролизатов прир. белковых продуктов (пролин, цистин, аргинин, гистидин). Перспективны смешанные химически-ферментативные способы синтеза, напр.:



L-Лизин

α-Аминосульфоновые к-ты получают при обработке аммиаком продуктов присоединения $NaHSO_3$ к альдегидам:

$$RCHO + NaHSO_3 \rightarrow RCH(OH)SO_3Na \rightarrow$$
$$\rightarrow RCH(NH_2)SO_3Na$$

β-А. синтезируют присоединением NH_3 или аминов к α,β-ненасыщенным к-там, а также по методу Родионова – конденсацией альдегидов с малоновой к-той в присут. NH_3:

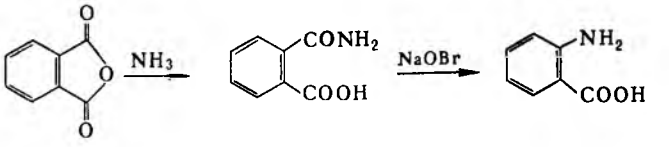
$$RCHO + CH_2(COOH)_2 + NH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow RCH(NH_2)CH_2COOH + CO_2 + H_2O$$

ω-А. получают гидролизом соответствующих лактамов (напр., ε-капролактама), к-рые образуются в результате перегруппировки Бекмана из оксимов циклич. кетонов под действием H_2SO_4. ω-Аминоэнантовую, ω-аминопеларгоновую и ω-аминоундекановую к-ты синтезируют из α, α, α, ω-тетрахлоралканов путем их гидролиза конц. H_2SO_4 до ω-хлоралкановых к-т с послед. аммонолизом:

$$Cl(CH_2CH_2)_nCCl_3 \rightarrow Cl(CH_2CH_2)_nCOOH \rightarrow$$
$$\rightarrow H_2N(CH_2CH_2)_nCOOH$$

Исходные тетрахлоралканы получают теломеризацией этилена с CCl_4.

Ароматич. А. синтезируют восстановлением нитробензойных к-т или окислением толуидинов после предварит. бензоилирования аминогруппы. Антраниловую к-ту получают из фталевого ангидрида:



Для синтеза α-А., меченных изотопами ^{15}N и ^{14}C, обычно пользуются методами Габриеля и Штреккера соответственно. Меченные ^3H А. получают из ненасыщ. предшественников.

Сульфаниловая к-та образуется при нагр. сульфата анилина до 180 °С. Ее *мета*-изомер получают сульфированием нитробензола с послед. восстановлением нитрогруппы.

Применение. Наиб. интерес представляют 20 L-α-А. (аланин, аргинин, аспарагин и др.), входящих в состав белковых молекул. Смеси L-А., а также индивидуальные А. (напр., *метионин*) применяют в медицине для парэнтерального питания больных с заболеваниями пищеварит. и др. органов, при нарушениях обмена в-в и др.; *лизин*, метионин, *треонин*, *триптофан* – в животноводстве для обогащения кормов; глутамат натрия и лизин – в пищ. пром-сти. ω-А. и их лактамы служат для пром. произ-ва полиамидов. γ-Аминомасляная к-та (аминалон) – медиатор в центр. нервной системе, применяется как лек. ср-во при сосудистых заболеваниях головного мозга. Ароматич. А. используют в синтезе красителей и лек. ср-в. На основе аминокарбоновых и аминофосфоновых к-т синтезируют селективные комплексоны, комплексообразующие иониты, лигандообменные сорбенты, ПАВ.

Лит Гринштейн Дж, Виниц М, Химия аминокислот и пептидов, пер с англ, [М.], 1965; Шредер Э, Любке К, Пептиды, пер с англ, т 1-2, М., 1967-69, Кабачник М И [и др.], «Успехи химии», 1968, т 37, в 7, с. 1161-91; Химия полипептидов, пер с англ., М, 1977 См также лит при ст *Белки*.

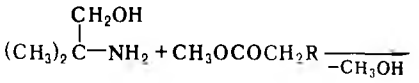
В А Даванков

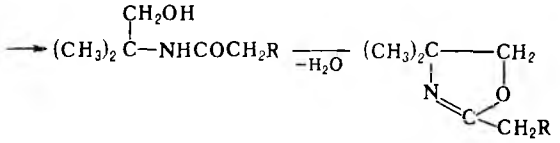
АМИНО́ЛИЗ (от *амины* и греч. lýsis – разложение, распад), обменная р-ция между в-вом и первичным или вторичным амином. Путем А. можно заменить в орг. соед. на аминогруппу галоген (напр., в алкил- и арилгалогенидах, галоген-ангидридах к-т), гидроксил (в спиртах и фенолах) А. подвергаются также неорг. соединения, напр. гидриды щелочных металлов, нек-рые оксиды и галогениды. Р-ция применяется, напр., для пром. получения диметиланилина из анилина и метанола, алканоламинов из анилина и метанола, из хлоргидринов и аминов. См. также *Окислительный аммонолиз*.

γ-АМИНОМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА́, см. *Аминокислоты*.

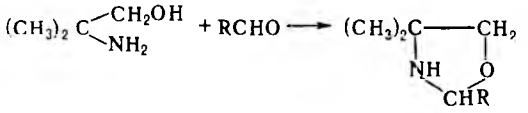
АМИНОМЕТИЛИ́РОВАНИЕ, см. *Аминоалкилирование, Манниха реакция*.

2-АМИНО-2-МЕТИЛ-1-ПРОПАНОЛ (1,1-диметил-1-гидроксиметилметиламин) $(CH_3)_2C(NH_2)CH_2OH$, мол. м. 89,14; бесцв. кристаллы со слабым аминным запахом; т. пл. 30–31 °С, т. кип. 165 °С, 67,4 °С/10 мм рт. ст.; d_{20}^{20} 0,934, n_D^{30} 1,4450; pK_a 9,72; смешивается с водой, раств. в этаноле, ацетоне, этилацетате. Обладает всеми хим. св-вами *аминоспиртов*. С метиловыми эфирами жирных к-т (кат. – CH_3ONa) уже при 60 °С А. образует амиды, дегидратирующиеся выше 100 °С в оксазолины:





Альдегиды реагируют с А. с образованием оксазолидинов:



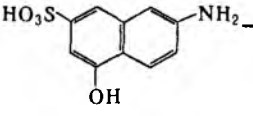
А. можно окислить в β-метилаланин $(CH_3)_2C(NH_2)COOH$.

В пром-сти А. получают присоединением формальдегида к 1-метилнитроэтану с послед. восстановлением водородом (кат. – никель Ренея) образовавшегося 1,1-диметил-1-нитроэтана при 70 °С и 0,4 МПа. А. – диспергатор пигментов при приготовлении водных красок, ингибитор коррозии паропроводов. Прозрачные и стабильные мыла А. с жирными к-тами – эмульгаторы минер. масел, инсектицидов и составов для полировки полов.

Лит Gille Xavier C, «Inform Chim», 1978, № 183, p 153–56

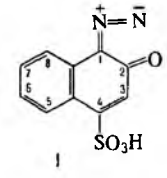
Д З Завельский

АМИНОНАФТОЛСУЛЬФОКИСЛО́ТЫ. Практич. значение имеют лишь неск. аминонафтолмоносульфокислот $C_{10}H_5(NH_2)(OH)SO_3H$ и аминонафтолдисульфокислот $C_{10}H_4(NH_2)(OH)(SO_3H)_2$ – бесцв. кристаллы (см. табл.), мол. м. 239,21 и 319,24 соответственно.

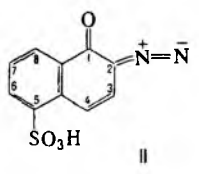


Аминонафтолмоносульфокислоты обычно плохо раств. в воде, дисульфокислоты – лучше. А. практически не раств. в орг. р-рителях. С едкими щелочами, содой, NH_3 образуют р-римые в воде соли, причем р-римость кислых солей дисульфокислот меньше, чем самих к-т, а средних солей больше. Щелочные р-ры нек-рых А. флуоресцируют, напр. И-кислота и гамма-кислота – синим цветом, С-кислота – голубовато-зеленым, Аш-кислота – синевато-красным. При действии ангидридов и хлорангидридов на А. образуются N-ацильные производные.

А. легко диазотируются в обычных условиях с образованием устойчивых диазосоединений. Моносульфокислоты, содержащие группы OH и NH_2 в смежных положениях, диазотируются только в отсутствие минер. к-ты, но в присут. небольшого кол-ва соли Cu, напр. $CuSO_4$. *Таким способом в пром-сти диазотируют* 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоту с послед. использованием полученного диазосоединения (см. ф-лу I) в синтезе металлсодержащих азокрасителей, а также 2-амино-1-нафтол-5-сульфокислоту, диазосоединение на основе к-рой (ф-ла II) используют в фоторезисторах для радиоэлектроники. Оба диазосоединения имеют строение соответствующих 1,2-нафтохинондиазидов, благодаря чему исключительно термостойки. Их можно сульфировать, нитровать, кристаллизовать из горячей воды без разложения.



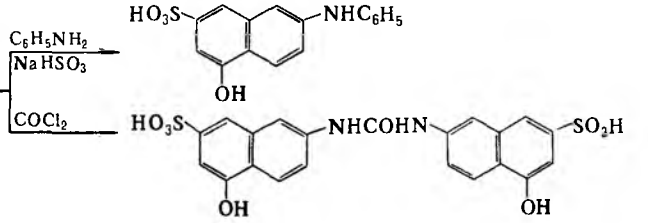
I



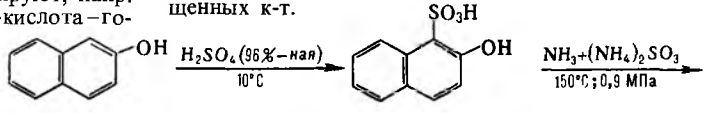
II

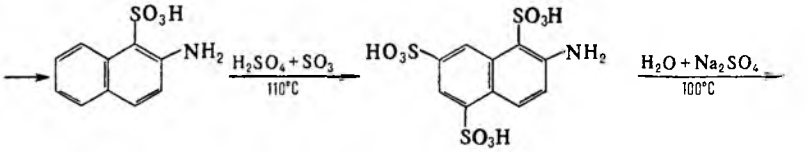
1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислота и 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислота – диазосоставляющие в синтезе азокрасителей, все остальные А. – азосоставляющие. А., у к-рых группы OH и NH_2 находятся в разных циклах нафталинового ядра, активно вступают в азосочетание с диазосоединениями, причем азогруппа направляется в *орто*-положение к группе NH_2 в кислой среде, к группе OH – в щелочной. Поэтому в зависимости от использованной реакц. среды можно получать два ряда моноазокрасителей, различающихся по цвету. Как правило, А. сочетают дважды (сначала в кислой среде, в к-рой ориентирующее действие оказывает группа NH_2, а затем в щелочной) и синтезируют пенные дисазокрасители. Во всех случаях азогруппа в образующихся азосоединениях находится в *орто*-положении к группе **OH** или NH_2, вследствие чего возможно образование комплексов с металлами. Поэтому такие азосоединения – ценные протравные красители для шерсти. Кроме того, азосоединения, получаемые из 2-амино-5-нафтол-7-сульфокислоты, обладают большим сродством к непротравленному хлопку. Это св-во усиливается у ее N-ацилпроизводных.

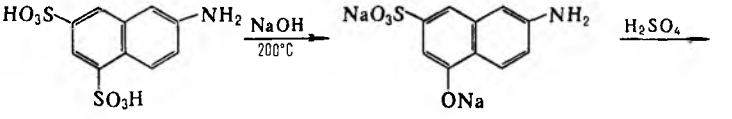
N-Замещенные 1-амино-8-нафтол-3,6- и 1-амино-8-нафтол-4,6-дисульфокислот также широко применяют в произве моноазокрасителей, получаемых азосочетанием в щелочной среде. N-Алкил- и N-арилпроизводные многих А. производят в пром. масштабе. Напр., при нагр. 2-амино-5-нафтол-7-сульфокислоты с анилином получают N-фенилпроизводные к-ты, при ацилировании фосгеном – алую к-ту:

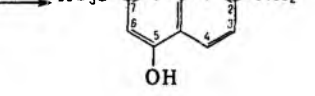


Красители из этих соед. по оттенкам и др. св-вам отличаются от азокрасителей из соответствующих незамещенных к-т.









Произ-во любой А. – сложный многостадийный процесс. В качве примера выше приведена схема синтеза моносульфокислоты.

ПРАКТИЧЕСКИ ВАЖНЫЕ АМИНОНАФТОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Положение заместителей в нафталиновом ядре			Название	
NH_2	OH	SO_3H	ИЮПАК	Тривиальное
2	5	7	2-Амино-5-нафтол-7-сульфокислота	И-кислота
2	8	6	2-Амино-8-нафтол-6-сульфокислота	Гамма-кислота
1	8	4	1-Амино-8-нафтол-4-сульфокислота	С-кислота
1	5	7	1-Амино-5-нафтол-7-сульфокислота	М кислота
1	2	4	1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислота	ЭХТ-кислота
2	1	5	2-Амино-1-нафтол-5-сульфокислота	—
1	8	2,4	1-Амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислота	СС-кислота
1	8	3,6	1-Амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислота	Аш-кислота
1	8	4,6	1-Амино-8-нафтол-4,6-дисульфокислота	К-кислота
2	8	3,6	2-Амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислота	РР-кислота

А. идентифицируют по окрашиванию водных р-ров их солей под действием $FeCl_3$. Главные методы количеств. определения – диазотирование, сочетание с диазотированными аминами в кислой и щелочной средах.

Лит Доналдсон Н., Химия и технология соединений нафталинового ряда, пер с англ., М., 1963, Чекалин М А, Пассет Б В, Иоффе Б А, Технология органических красителей и промежуточных продуктов, 2 изд., М., 1980, Эфрос Л. С., Горелик М В, Химия и технология промежуточных продуктов, Л., 1980, Лебедев Н Н, Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, 3 изд., М., 1981. *Г И Пуца*

АМИНОНАФТО́ЛЫ $C_{10}H_6(NH_2)OH$, мол. м. 159,19; бесцв. кристаллы (см. табл.); практически не раств. в воде, раств. в спирте, эфире, бензоле.

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ (°С) АМИНОНАФТОЛОВ, ИХ N-АЦЕТИЛ- И N-БЕНЗОИЛПРОИЗВОДНЫХ

Положение заместителей в нафталиновом ядре		Аминонафтол	N-Ацетиламинонафтол	N-Бензоиламинонафтол
OH	NH_2			
1	2	150	130	191
1	3	—	156–158	—
1	4	—	188	229
1	5	192	177	—
1	6	199,5 (с разл.)	121	203
1	7	156–158	216	—
1	8	95–97	181	193–194
2	1	175 (с разл.)	235	249
2	3	238	244	234
2	4	198 (с разл.)	179	—
2	5	190,6	216	152
2	6	192–194	—	—
2	7	208	232	243
2	8	207	167	211

А. амфотерны: реагируя с минер. к-тами, образуют нафтоламмониевые соли, с едкими щелочами – нафтоляты. Окисляются на воздухе, особенно легко в щелочных р-рах, причем р-ры окрашиваются. А., содержащие группы OH и NH_2 в одном кольце, при окислении превращ. в нафтохиноны. А., у к-рых группы NH_2 и OH находятся в разных кольцах, могут вступать с солями диазония в азосочетание; при этом в кислой среде проявляется ориентирующее влияние аминогруппы, в щелочной – гидроксильной. Азосочетанием сначала в кислой среде, а затем в щелочной получают дисазосоединения. При взаимод. с ангидридами или хлорангидридами карбоновых к-т А. превращаются в N-ациламинонафтолы, обладающие четкими т-рами плавления, что используют для идентификации А.

В пром-сти получают 1,5-А. (пурпурол), 1,7- и 1,8-А. сплавлением соответствующих нафтиламиносульфокислот со щелочами при 250 °С. А. можно синтезировать также след. методами: *восстановлением* ($SnCl_2$ и HCl) *нитропроизводных* α- и β-нафтолов; нагреванием аминонафтолсульфокислот с минер. к-той выше 100 °С; нагреванием дигидроксинафталина с конц. р-ром NH_3 при 180 °С; кипячением нафтилендиамина с водным р-ром $NaHSO_3$; взаимод. α- и β-*нафтолов с* $NaNH_2$ *при* 230 °С.

1,5-, 1,7- и 1,8-А. – промежут. продукты в произ-ве сернистых красителей и азокрасителей. Большое значение

в произ-ве азокрасителей имеют сульфокислоты А. (см. *Аминонафтолсульфокислоты*).

Лит Доналдсон Н., Химия и технология соединений нафталинового ряда, пер с англ., М., 1963, Эфрос Л С, Горелик М В, Химия и технология промежуточных продуктов, Л., 1980. *Г И Пуца.*

АМИНОНИТРИЛЫ (нитрилы аминокарбоновых к-т), орг. соед. общей ф-лы H_2NRCN. Жидкости или твердые в-ва; хорошо раств. в орг. р-рителях, хуже – в воде; горючи, токсичны. Для них характерны типичные р-ции аминов и нитрилов, напр. гидролиз до аминокислот $H_2NRCOOH$, восстановление в диамины $H_2NRCH_2NH_2$, алкилирование аминогруппы. Осн. методы получения А.: действие NH_3 или аминов на гидроксинитрилы (ур-ние 1) и ненасыщ. нитрилы (2), восстановление динитрилов (3) и их циклизация по Торпу–Циглеру (4):

$$RCH(OH)CN \xrightarrow{NH_3} RCH(NH_2)CN \quad (1)$$

$$CH_2{=}CHCN \xrightarrow{RNH_2} RNHCH_2CH_2CN \quad (2)$$

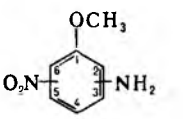
$$NCRCN \xrightarrow{H_2,\ Ni} NCRCH_2NH_2 \quad (3)$$

$$NCCH_2CH_2CH_2CH_2CN \xrightarrow{OH^-} \text{(2-амино-1-циклопентенкарбонитрил)} \quad (4)$$

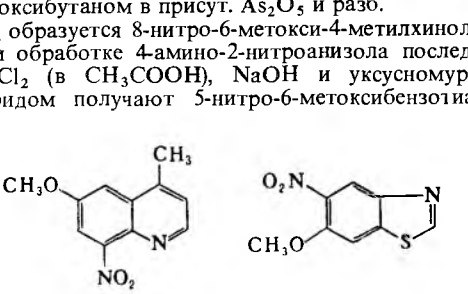
А. – исходные в-ва и промежут. продукты в лаб. и пром. синтезе аминокислот, витаминов, лек. и моющих в-в, мономеров. Напр., гидролиз ε-аминокапронитрила используют в одном из синтезов ε-*капролактама*.

Лит Зильберман Е. Н., Реакции нитрилов, М., 1972. Taylor E C., McKillop A., The chemistry of cyclic enaminonitriles and o-aminonitriles, N Y., 1970 *С К. Смирнов.*

АМИНОНИТРОАНИЗО́ЛЫ (*нитроаминоанизолы, нитрометоксианилины*, нитроанизидины), мол. м. 168,15; кристаллы (см. табл.) желтого, оранжевого или красного цвета; легко раств. в спиртах, ацетоне, эфире, плохо – в гексане, бензоле, воде.



Наиб. изучено диазотирование аминогруппы. При нагр. А. с р-ром щелочи аминогруппа замещается на гидроксил. Таким образом из 3-нитро-4-аминоанизола получают 2-нитро-4-метоксифенол. При взаимод. 4-амино-3-нитроанизола с 1,3,3-триметоксибутаном в присут. As_2O_5 и разб. H_2SO_4 образуется 8-нитро-6-метокси-4-метилхинолин (ф-ла I). При обработке 4-амино-2-нитроанизола последовательно S_2Cl_2 (в CH_3COOH), NaOH и уксусномуравьиным ангидридом получают 5-нитро-6-метоксибензотиазол (II)



I II

В пром-сти 2-амино-4-нитроанизол (азоамин алый К) синтезируют взаимод. 2,4-динитрохлорбензола с метанолом при 50–60 °С в щелочной среде с послед. восстановлением образовавшегося 2,4-динитроанизола полисульфидами Na; 2-*амино-5-нитроанизол* (*азоамин розовый О*) – нитрованием 2-аминоанизола 10%-ной HNO_3 после предварит. защиты аминогруппы тозильной группой $CH_3C_6H_4SO_3$; 4-амино-3-нитроанизол (азоамин бордо О) – ацетилированием *п*-анизидина с послед. нитрованием 62%-ной HNO_3 и отщеплением ацетильной группы щелочью. Количеств. методы анализа А. – диазотирование водным р-ром $NaNO_2$ или ГЖХ.

СВОЙСТВА АМИНОНИТРОАНИЗОЛОВ*

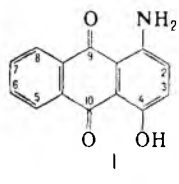
Положение заместителей в бензольном ядре		Т пл, °С	$\lambda_{макс}$ в УФ-спектре (этанол), нм
NO_2	NH_2		
3	2	75–76	296, 416
4	2	117–118	267, 297, 370
5	2	139–140	261, 390
2	3	143	236, 308, 392
4	3	131	256, 308, 395
5	3	121	237, 312, 384
6	3	169 (с возг)	—
2	4	56–57**	263, 388
3	4	129	262, 283, 443

* Для 2-амино-4-нитро-, 2-амино-5-нитро- и 3-амино-5-нитроанизолов d_4^{156} 1,2068, 1,2112 и 1,2034 соотв., для первых двух и 4-амино-3-нитроанизола μ 1,1 10^{-30}, 2,069 10^{-30} и 1,835 10^{-30} Кл м (бензол, 25 °С) ** Для нестабильной модификации 46–47 °С

А. – промежут. продукты в произ-ве азокрасителей и пигментов (см. также *Азогены*). 2-Амино-5-нитроанизол – реагент для хроматографич. обнаружения флавоноидов.

Лит Коган И М, Химия красителей, 3 изд, М, 1956 *Н Н. Артамонова*

АМИНООКСИАНТРАХИНОНЫ (аминогидроксиантрахиноны). Наиб. практич. значение имеют 1,4-аминогидроксиантрахинон (ф-ла I), 1,5-аминогидроксиантрахинон и их замещенные – кристаллы (см. табл.) от красного до темно-фиолетового цвета; не раств. в воде (кроме А., содержащих сульфогруппу), раств. в орг. р-рителях, водных р-рах щелочей с углублением окраски, конц. H_2SO_4.



I

А проявляют св-ва аминофенолов: ацилируются в присут. к-т по аминогруппе, в присут. ацетатов щелочных металлов – по гидроксильной группе; при диазотировании и послед. кипячении р-ров образуют дигидроксиантрахиноны. 1,5-А. при действии Br_2 в р-ре H_2SO_4 дает 1-амино-2,4-дибром-5-гидроксиантрахинон, а N-алкилзамещенные 1,5-А. превращаются в монобромзамещенные, напр. 1-изопропиламино-5-гидроксиантрахинон – в 1-изопропиламино-4-бром-5-гидроксиантрахинон (промежут. продукт в синтезе кислотных красителей бирюзового цвета). 1,4-А., содержащие в положении 2 атом галогена или сульфогруппу, при нагр. с алкоголятами или фенолятами щелочных металлов образуют соотв. 1-амино-2-алкокси (или арилокси)-4-гидроксиантрахиноны – дисперсные красители розового цвета, а при нагр. с щелочным р-ром $Na_2S_2O_4$ – 1,4-А. (дисперсный краситель синевато-красного цвета).

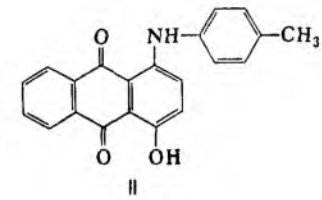
СВОЙСТВА АМИНОГИДРОКСИАНТРАХИНОНОВ

Заместитель и его положение в ядре антрахинона	Мол м	Т пл, °С	$\lambda_{макс}$ (нм) или цвет в р-ре
1,4-Аминогидрокси	239,22	215	533, 568
1,5-Аминогидрокси	239,22	216	Красный
1,8-Аминогидрокси	239,22	215	Красный
1-Амино-2-бром-4-гидрокси	318,13	243	528, 563
1-Амино-2-гидрокси-4-сульфо	319,29	—	Красный
1-Амино-2-метокси-4-гидрокси	269,25	—	Розовый
1-Амино-2-феноксн-4-гидрокси	331,31	—	517, 550
1-(*п*-Толиламино)-4-гидрокси	329,34	185	562, 578

В пром-сти 1,4-А. обычно получают нагреванием 1,4-дигидроксиантрахинона с $Na_2S_2O_4$ или лейкоформы 1,4-дигидроксиантрахинона с конц. водным р-ром NH_3 в автоклаве при 96–100 °С в течение 1,5–2 ч (при более длит. нагревании образуется 1,4-диаминоантрахинон) с послед. выделением лейкоформы и окислением ее в нитробензоле или воздухом в щелочном р-ре. Лаб. способ – нагревание 1-амино-4-хлорантрахинона в конц. H_2SO_4 в присут. H_3BO_3. Этим способом в пром-сти из 1-амино-2,4-дибромантрахинона или 1-амино-2-бромантрахинон-4-сульфокислоты получают соотв. 1-амино-2-бром-4-гидроксиантрахинон или 1-амино-2-гидроксиантрахинон-4-сульфокислоту – промежут. продукты в синтезе дисперсных красителей.

1-Амино-2-метокси-4-гидроксиантрахинон – дисперсный розовый краситель; в пром-сти его получают аммонолизом 1,2,4-тригидроксиантрахинона (пурпурина) с послед этерификацией полученного 1-амино-2,4-дигидроксиантрахинона метиловым эфиром бензолсульфокислоты.

Общий способ получения 1,5-А. и его N-алкилзамещенных, а также 1,8-А. состоит в частичном аммонолизе 1,5(или 1,8)-антрахиндисульфокислоты в присут. окислителей, напр. *м*-нитробензолсульфокислоты, с послед. взаимод. полученной 1-аминоантрахинон-5-сульфокислоты со спиртовым р-ром алкоголята и гидролизе 1-амино-5-алкоксиантрахинона в конц. H_2SO_4.



II

Практически важные дисперсные и жирорастворимые красители фиолетового цвета – N-арилзамещенные 1,4-А., напр. 1-(*п*-толиламино)-4-гидроксиантрахинон (ф-ла II). Их получают частичным ариламинированием 1,4-дигидроксиантрахинона; при сульфировании соединения II в 3–5%-ном олеуме образуется 1-(4-метил-2-сульфофенил-амино)-4-гидроксиантрахинон; соответствующая Na-соль – кислотный краситель темно-фиолетового цвета.

Лит Горелик М В, Химия антрахинонов и их производных, М, 1983 *С.И Попов*

АМИНОПЕПТИДА́ЗЫ, ферменты класса гидролаз, катализирующие отщепление от пептидов N-концевых α-аминокислотных остатков, а также гидролиз амидов α-аминокислот. Нек-рые А. обладают большой специфичностью, напр. пролин – аминопептидаза из Escherichia coli отщепляет только N-коицевой пролин. Мол. масса А. из разл. источников варьирует от 19 тыс. до 400 тыс. В большинстве случаев А. содержат от 2 до 12 субъединиц. Многие А. содержат от 1 до 12 атомов металла (обычно Mn^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} или Co^{2+}), нек-рые – остатки углеводов (гексоз, глюкозаминов, сиаловых к-т). Ингибиторы А. – пуромицин, *о*-фенантролин, ионы нек-рых металлов, алифатич. амины, диазопроизводные *п*-аминофенилкетонов. Последние вызывают необратимую инактивацию А. и могут быть использованы как хромофориые метки фермента. А. содержатся в тканях животных, растений и в микроорганизмах в растворенном или связанном с мембранами и внутриклеточными структурами состоянии. Они играют важную роль в метаболизме белков, осуществляя заключит. стадию их расщепления, а также в процессах превращения полипептидных предшественников в зрелые белки. Применяются для исследования первичной структуры пептидов.

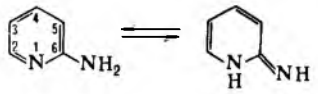
Лит. Колодзейская М В, Пилявская А С, Пептидазы, К, 1982, The enzymes, ed by P D. Boyer, 3 ed., v. 3, N Y, 1971, p. 81–112 *Т И Воротынцева*

АМИНОПИРИДИНЫ. Моноаминопиридины (см. табл.) – бесцв. кристаллы; легко раств. в воде и мн. орг. р-рителях, трудно – в лигроине. Протонирование А. происходит в первую очередь по атому N в цикле. В образующемся пиридиниевом катионе основность аминогруппы (pK_a') уменьшается настолько, что ее протонирование происходит только в очень кислой среде.

СВОЙСТВА МОНОАМИНОПИРИДИНОВ

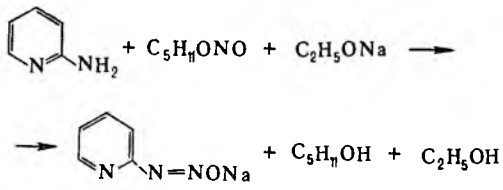
Соединение	Т. пл., °С	Т кип, °С	pK_a	μ 10^{-30}, Кл м	$\lambda_{макс}$, нм	
					для нейтральной молекулы	для катиона
2-Аминопиридин	58,1–58,4	204	6,86	6,79	287, 229	300–229
3-Аминопиридин	64,5	250–252	6,07	10,38	288, 231	315, 250
4-Аминопиридин	157 158	273	9,25	14,52	265, 241	263

2- и 4-А способны к таутомерному превращению соотв в 2- и 4-пиридонимины, однако в обычных условиях существуют практически в аминной форме, напр.:

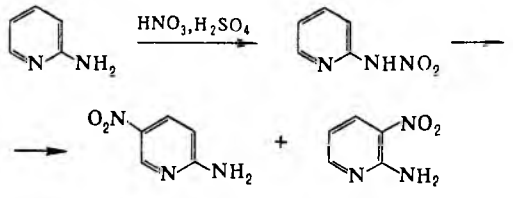


Моноаминопиридины обладают мн. св-вами первичных аминов. При взаимод. 2-А. с алкилирующими агентами (алкилгалогенидами, алкилсульфатами или диазометаном) алкилируется в первую очередь кольцевой атом N. В присут. $NaNH_2$ образуется 2-алкиламинопиридин. Дальнейшим алкилированием получают диалкиламинопиридины.

Существ. различие в хим. св-вах изомерных моноаминопиридинов проявляется в их р-циях с HNO_2: 3-А. диазотируется с образованием солей диазония, 2- и 4-А. образуют в слабокислом р-ре гидроксипиридины (пиридоны), а в присут конц. соляной к-ты – хлорпиридины. Соли диазосоединений из 2-А. получают по р-ции:



Моноаминопиридины реагируют с сильными электрофилами, восстанавливаются в производные пиперидина. Аминогруппа компенсирует дезактивирующий эффект атома N пиридина и ориентирует замещение в кольце Если аминогруппа находится в положении 2, 3 или 4, то электроф замещение происходит соотв. в положения 5, 2 или 3 (5) При действии на 2-А. нитрующей смеси образуется нитрамин, к-рый в присут. H_2SO_4 изомеризуется в смесь 5-нитро- и 3-нитро-2-аминопиридинов с выходами соотв. 80 и 10%:



2-А. получают аминированием пиридина амидом натрия по р-ции Чичибабина, 3-А – обработкой никотинамида гипобромитом по р-ции Гофмана или аммонолизом 3-бромпиридина в присут. $CuSO_4$, 4-А. – сплавлением 4-феноксипиридина с NH_4Cl, аммонолизом 4-хлорпиридина в присут. $ZnCl_2$ или взаимод. изоникотинамида с гипобромитом по р-ции Гофмана. Моноаминопиридины применяют для получения лек. ср-в и красителей.

Известны все 6 изомеров диаминопиридина и 6 изомеров триаминопиридина. По способам получения и хим св-вам эти соед. аналогичны моноаминопиридинам.

Продукт азосочетания 2,6-диаминопиридина с диазотированным 5-амино-2-бутоксипиридином (неотропин) обладает бактерицидными св-вами 2,3,6-Триаминопиридин – проявитель в фотографии, 2,3- и 2,6-диаминопиридины – реагенты для фотометрич. определения соотв. Rh и первичных аминов

Лит Мошер Г, в кн Гетероциклические соединнения, под ред Р Эльдерфилда, пер с англ т 1, М, 1953 с 424–34, Schofield K, Hetero-aromatic nitrogen compounds Pyrroles and pyridines, L, 1967, Gram C S, в кн Chemistry of heterocyclic compounds, v 14, N Y – L, 1974, Suppl pt 3 *Р С Сагитуллин*

АМИНОПЛАСТЫ (изомил, мелмекс, пласкон, поллопас, сканопал, ультрапас и др.), пластмассы на основе аминоальдегидных смол, гл обр. мочевино- или (и) меламиноформальдегидных. В состав А. входят· наполнители – целлюлоза, тальк, асбест, древесная мука, стеклянное волокно или др, модифицирующие добавки – ди- или триэтаноламин, тиомочевина, полиамиды, кремнийорг. олигомеры либо поливиниловый спирт; смазочные в-ва (до 0,5% от массы А) – стеарин, стеараты Zn, Mo, Al, глицерилстеараты; органические и (или) минер пигменты Выпускают А. в виде прессматериалов (порошков, гранул, волокнистых продуктов), слоистых пластиков, пенопластов (см. *Карбамидо-формальдегидные пенопласты*).

Технол. процесс получения А. включает сиитез связующего (см. *Меламино-формальдегидные смолы, Мочевино-формальдегидные смолы*), пропитку им наполнителя, сушку композиции, ее измельчение и, при необходимости, таблетирование или гранулирование. Пропитка м.б. осуществлена двумя способами – «мокрым» (более распространен) и «сухим». В первом случае наполнитель смешивают с жидкой смолой, во втором твердую смолу, наполнитель и др. компоненты совмещают в обогреваемых шнековых машинах или на вальцах. Красящие компоненты м б. введены при мокрой пропитке наполнителя или в порошкообразный А., в последнем случае применяют смесители барабанного типа.

В изделия А. перерабатывают прессованием (135–170 °С, 25–50 МПа), литьем под давлением (т-ра пластикации до 90–115 °С, т-ра формы 140–170 °С, давление 100–200 МПа), литьевым прессованием. Формование сопровождается отверждением смолы с образованием сетчатого полимера.

Для прессования, в т.ч. литьевого, используют предварительно таблетированный материал Меламино-формальд пластмассы, перерабатываемые при более высоких т-рах и давлениях, чем мочевино-формальдегидные, перед загрузкой в пресс нагревают горячим воздухом, ИК-лучами, токами ВЧ. Операции таблетирования и подогрева материала исключаются при формовании на прессах, к-рые оснащены узлом предварит. пластикации, обеспечивающим дозирование прессматериала и сокращение времени его выдержки под давлением. Однако в этом случае применяют гранулированный материал.

Отвержденные А. – прочные трудногорючие материалы, стойкие к действию воды, слабых к-т, р-ров щелочей, орг р-рителей, смазочных и трансформаторных масел, обладающие высокими электроизоляц. св-вами, дугостойкостью. Меламино-формальд. пластики отличаются от мочевино-формальдегидных большей теплостойкостью (см. табл.), меньшими водопоглощением и усадкой.

СВОЙСТВА АМИНОПЛАСТОВ

Показатель	Мочевино-формальд связующее и орг наполнитель	Меламино-формальд связующее	
		орг наполнитель	наполнитель – стекловолокно
Плотн, г/см³	1 45 1 50	1,45–1 50	1,8 2 0
Прочность, МПа			
при растяжении	35–50	35–55	25–40
при изгибе	70–100	80 100	80 110
при сжатии	100–250	150–250	200–240
Ударная вязкость, кДж/м²			
образец без надреза	6 5–9 0	7,0–9,0	30–40
образец с надрезом	1 5–2,0	1 5–2 0	30–40
Т размягчения при изгибе °С	130–150	150–180	200
Теплопроводность, Вт (м К)	0,23–0 37	0 29–0,40	0 63
Водопоглощение за 24 ч при 20 С, мг	150–200	100 150	50–100
Электрич прочность, кВ/мм	10–14	12 14	10 12
Тангенс уг ла диэлектрич потерь (50 Гц)	0 1–0,5	0 1 0 5	0,05–0,2
Диэлектрич проницаемость (50 Гц)	5–9	6–10	6–10
Электрич сопротивление, Ом см	10^{11}	10^{11}	10^{12}
Усадка, %	0 7–1 2	0 8–1,2	0,05–0,2

А. используют для изготовления электротехн изделий (корпусов приборов, выключателей, штепсельных розеток),

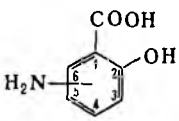
декоративных материалов для отделки мебели и интерьеров, искусств. мрамора, тепло- и звукоизоляц. материалов, изделий бытового назначения, напр. крышек. Области применения А. постоянно расширяются, что в значит. мере обусловлено дешевизной и доступностью сырья для синтеза связующих.

Мировое произ-во А. ок. 250 тыс. т/год (1983).

Лит Вирпша З, Бжезиньский Я, Аминопласты, пер с польск, М, 1973 Матвелашвили Г С, Романов Н М, Мамбиш Е И, Высоконаполненные композиционные материалы на основе аминоформальдегидных смол, М., 1981 (Итоги науки и техники Сер Химия и технология высокомолекулярных соединений, т 14), Кацнельсон М Ю, Балаев Г А, Полимерные материалы Свойства и применение Справочник, Л, 1982, с 95–99, «Химическая промышленность за рубежом», 1982, № 1 (229), «Plastverarbeiter», 1983, № 1, S 53–58

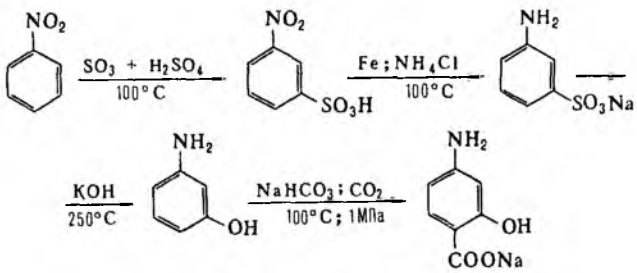
В К Нинин, Е И Мамбиш

АМИНОСАЛИЦИ́ЛОВЫЕ КИСЛО́ТЫ (амино-*о*-гидроксибензойные к-ты), мол. м. 153,13; бесцв. кристаллы; т. пл. 235, 150–151 и 283 °С (с разл. во всех случаях) соотв. для 3-, 4- и 5-А. к.; плохо раств. в воде, 4-А. к. раств. в этаноле. Последняя легко декарбоксилируется при нагр. в разб. к-тах, устойчива при нагр. в р-рах щелочей.



В пром-сти получают смесь 5-А. к. с 3-А. к. в соотношении 4 : 1 нитрованием салициловой к-ты в присут. $Hg(NO_3)_2$ при 70 °С с послед. восстановлением образующихся нитросалициловых к-т NaHS при 130 °С и 0,3 МПа. Поскольку разделение смеси затруднительно, 5-А. к., не содержащую примеси 3-А. к., предложено получать восстановлением азобензолсалициловой к-ты каталитически (выход 80%) или $NaHSO_3$ в щелочной среде (выход 92%).

4-А. к. в пром-сти получают по схеме:



Полученную Na-соль очищают переосаждением и выделяют после кристаллизации в виде дигидрата (т. пл. 122 °С; легко раств. в воде, трудно – в этаноле).

5-А. к. – промежут. продукт в произ-ве трифенилметановых, сернистых и азокрасителей. 4-А. к. (парааминосалициловая к-та, или ПАСК) и ее Na-соль – противотуберкулезные ср-ва. Пыль порошка Na-соли 4-А к. горюча, т. воспл 647 °С; нижний КПВ 76 г/м^3.

Г И Пуца

АМИНОСАХАРА (аминодезоксисахара), моносахариды, в молекулах к-рых вместо одной или неск. гидроксильных групп (кроме полуацетальной в альдозах или полукетальной в кетозах) содержатся незамещенные и замещенные аминогруппы. К А. относят также моносахариды, содержащие иминогруппу вместо атома кислорода в пятичленном (пирролидинозы) или шестичленном (пиперидинозы) углеводных циклах. По номенклатуре ИЮПАК названия А. образуют прибавлением к названию «исходного» моносахарида в алфавитном порядке названия аминогруппы, замещающей гидроксил (с указанием ее положения), и префикса «дезокси», указывающего на замещение, напр.: 2-амино-2-дезокси-D-глюкопираноза (тривиальное название – D-глюкозамин, $GlcNH_2$); 2-ацетамидо(ацетиламино)-2-дезокси-D-галактопираноза (N-ацетил-D-галактозамин, GalNAc).

А. входят в состав мн. углеводсодержащих биополимеров (олиго- и полисахаридов, липополисахаридов, гликолипидов, гликопептидов, гликопротеинов и др.), а также антибиотиков. Важнейшие представители – глюкозамин и галактозамин. Их N-ацетилированные производные входят в состав упомянутых выше групп соединений, а N,O_6-*бис*-сульфатированное производное глюкозамина – в состав гепарина. Глюкозамин и N-ацетилмурамовая к-та [2-ацетамидо-2-дезокси-3-О-(D-1′-карбоксиэтил)-D-глюкопираноза, MurNAc] – мономерные звенья пептидогликана клеточных стенок грамположит. бактерий. В составе липополисахаридов бактерий обнаружены производные аминодезокси- и аминодидезоксигексоз, а также аминодезокси- и диаминодидезоксигексуроновых к-т. Необычные А. содержатся в антибиотиках, напр. дезозамин и микаминоза (3-диметиламино-3,4-дидезокси- и 3-диметиламино-3-дезокси-D-глюкозы) – в макролидных антибиотиках, 3-амино-3-дезокси-D-рибоза и C_{11}-аминодезоксидиальдоза – в аитибиотиках-нуклеозидах.

По хим. св-вам А. подобны др. моносахаридам. Нек-рое своеобразие обусловлено одноврем. присутствием амино- и ОН-групп и (или) др. группировок. Важнейшие превращения А. – избират. ацилирование группы NH_2, этерификация ОН-групп, используемая, в частности, для их защиты в синтезах и структурном анализе углеводсодержащих биополимеров (метилирование), а также превращение N-ацилированных А. в оксазолиновые производные, особенно в 2-замещенные глико-[2,1-*d*]-2-оксазолина, используемые как гликозилирующие агенты.

Для препаративного получения А. используют методы деградации подходящих биополимеров. Коммерческие препараты солянокислых глюкозамина и галактозамина получают гидролизом соотв. хитина и полисахаридов соединит. ткани. Хим. синтез А. основан на р-циях замещения групп ОН (через промежут. замещение их на атом галогена, превращение в сульфонильную группу или оксогруппу) на амино- или аминогенную ф-цию, на присоединении таких ф-ций к эпоксипроизводным или иенасыщ. производным сахаров, а также на взаимных превращениях самих А.

Анализ А. основан на их хроматографич. или электрофоретич. разделении и послед. детекции разл. способами Для количеств. определения 2-амино-2-дезоксисахаров широко применяются колориметрич. методы Элсона – Моргана и Дише. Первый основан на превращении А. под действием ацетилацетона или ацетоуксусного эфира в т. наз. хромогены ряда пиррола, к-рые далее конденсируются с *п*-диметиламинобензальдегидом, давая темно-красные производные дипирролиларилметана. В методе Дише хромогены – 2,5-ангидро-D-манноза или 2,5-ангидро-D-талоза, образующиеся при дезаминировании соотв. глюкозамина или галактозамина под действием HNO_2. При действии индола (или пиррола) и соляной к-ты хромогены превращаются в соед. розового цвета. Для количеств определения 2-ацетамидо-2-дезоксигексоз используют метод Моргана – Элсона: при действии на А. щелочных агентов в строго контролируемых условиях образуются производные дигидрофурана и фурана, к-рые при конденсации с *п*-диметиламинобензальдегидом дают красно-фиолетовые продукты.

Биосинтез А. основан на ферментативных превращениях нейтральных моносахаридов в А. в составе нуклеозиддифосфатсахаров. В биосинтезе глюкозамина из глюкозы источником NH_2 является группа $CONH_2$ аспарагина.

Лит Химия углеводов, М, 1967

А Я Хорошин

АМИНОСПИРТЫ (аминоалкоголи, алканоламины, гидроксиамины), алифатич. соед., содержащие амино- и оксигруппы По взаимному расположению этих групп в молекуле различают 1,1-А. (напр., H_2NCH_2OH), 1,2-А. (напр., $H_2NCH_2CH_2OH$) и т. п. Аналогично аминам, в зависимости от степени замещения атомов Н в аминогруппе, А. делят на первичные, вторичные и третичные. Наиб. изучены и практически важны 1,2-А., к-рым и посвящена данная статья. См. также, напр., *Этаноламины, Изопропаноламины.*

А. – слабые основания. С увеличением числа групп ОН т-ра кипения повышается, а pK_a понижается. А. вступают в р-ции, характерные для аминов и спиртов. Однако из-за взаимного влияиия амино- и гидроксигрупп они труднее дегидратируются, этерифицируются или N-алкилируются спиртами, чем соответствующие амины и спирты. Амино-

группа первичных и вторичных А. реагирует легче. Так, разб. минеральные и сильные карбоновые к-ты образуют с А. кристаллич. аммониевые соли, напр.:

$$HOCH(R)CH_2NH_2 + HCl \rightarrow [HOCH(R)CH_2\overset{+}{N}H_3]Cl^-$$

CO_2 и H_2S в водном р-ре при комнатной т-ре дают непрочные соли, распадающиеся при нагр. на исходные компоненты, напр.:

$$2HOCH_2CH_2NH_2 + H_2S \rightleftarrows [HOCH_2CH_2\overset{+}{N}H_3]_2S^{2-}$$

При взаимод. с CO_2 в безводной среде А. превращаются в замещенные карбаминовые к-ты, разлагающиеся в воде на карбонаты и затем на исходные компоненты:

$$HOCH(R)CH_2NHR' \overset{CO_2}{\rightleftarrows} HOCH(R)CH_2NR'COOH \overset{H_2O}{\rightleftarrows}$$

$$\rightleftarrows HOCH(R)CH_2NR'H \cdot HCO_3$$

Первичные и вторичные А. реагируют с COS и CS_2 в водном р-ре на холоду:

$$HOCH(R)CH_2NHR' \xrightarrow{COS} HOCH(R)CH_2NR'COSH$$

$$HOCH(R)CH_2NHR' \xrightarrow{CS_2} HOCH(R)CH_2NR'CSSH$$

Высшие жирные к-ты образуют с А. при умеренных т-рах нейтральные соли (мыла), дегидратирующиеся при 140–160 °С в алканоламиды.

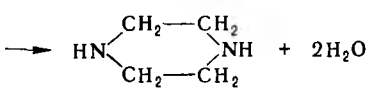
С альдегидами и кетонами А. образуют основания Шиффа $HOCH(R)CH_2N{=}CHR'$, с формальдегидом – метилольные производные $HOCH(R)CH_2N(R)CH_2OH$. При каталитич. гидрировании смесей первичных А. с формальдегидом получаются N,N-диметилалканоламины $HOCH(R)CH_2N(CH_3)_2$. По группе ОН А. реагируют с сильными к-тами с образованием сложных эфиров. Так, нагреванием с конц. H_2SO_4 этаноламин превращается в 2-аминоэтилсерную к-ту $H_2NCH_2CH_2OSO_3H$, к-рая под действием щелочи образует этиленимин. Последовательное действие на диэтаноламин конц. H_2SO_4 и щелочи приводит к морфолину. Хлористый тионил $SOCl_2$ замещает гидроксигруппы в А. на хлор. Аммонолиз и аминирование А. приводят к ди- и полиаминам, напр.:

$$H_2NCH_2CH_2OH + NH_3 \xrightarrow[Ni-Ph-Na/Cr_2O_3]{H_2;\ 215\,^\circ C,\ 19\ МПа}$$

$$\rightarrow H_2NCH_2CH_2NH_2 + H_2O$$

В более жестких условиях этанол- и диэтаноламин с NH_3 образуют пиперазин, изопропаноламин – 2,5-диметилпиперазии, напр.:

$$2H_2NCH_2CH_2OH + NH_3 \xrightarrow[Ni-Cu/Cr_2O_3]{H_2;\ 230\,^\circ C;\ 20\ МПа}$$



$$+ 2H_2O$$

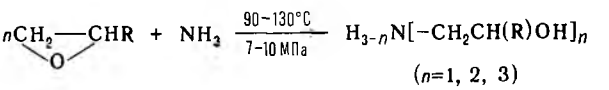
Периодаты в кислой среде окисляют А. в формальдегид и NH_3, $KMnO_4$ в щелочной среде (200–300 °С) – в К-соль соответствующей аминокислоты:

$$HN(CH_2CH_2OH)_2 \xrightarrow{KMnO_4,KOH} HN(CH_2COOK)_2$$

А. восстанавливают антрахинон в дигидроксиантрацен, ацетон – в изопропанол, а ионы Pb^{2+}, Ag^+, Hg^+ – в металлы. С ионами Cu^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} и др. А. образуют хелаты.

В пром-сти А. получают:

1. Аммонолизом или аминированием эпоксисоединений соотв. NH_3 или аминами, напр.:



$$(n=1, 2, 3)$$

Соотношение моно-, ди- и триалканоламинов в образующейся смеси зависит от кол-ва NH_3. При использовании первичных и вторичных аминов получают N-замещенные А.

2. Восстановлением 1,2-нитроспиртов, синтезируемых альдольной конденсацией из низших нитропарафинов и формальдегида, напр.:

$$O_2NCH_3 + nCH_2O \rightarrow O_2NCH_{3-n}(CH_2OH)_n \xrightarrow[5\text{–}20\ МПа]{H_2O;\ 80\text{–}140\,^\circ C}$$

$$\rightarrow H_2NCH_{3-n}(CH_2OH)_n \quad (n = 1, 2, 3)$$

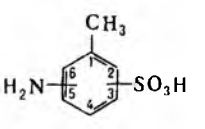
А. используют как поглотители при очистке газов, как сшивающие агенты в произ-ве полиуретанов, ускорители вулканизации. Соли серной и фосфорной к-т с А. – ингибиторы коррозии, ср-ва, облегчающие размол цемента и улучшающие его кач-во. Мыла с высшими жирными к-тами (C_{12}, C_{10}—C_{16}, C_{18} и др.) – эмульгаторы в текстильной, косметич. и мед. пром-сти. Получаемые из А. N-(2-гидроксиэтил)амиды – детергенты и стабилизаторы пен, компоненты мыл, моющих порошков, шампуней и лосьонов. Комплексы А. с ионами металлов применяют в гальванотехнике для бесцианидного покрытия медью и цинком, что улучшает адгезию к пов-сти и придает покрытиям блеск и устойчивость к коррозии.

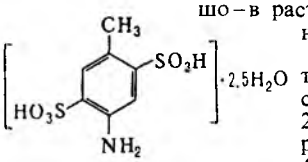
А. малотоксичны. Пары раздражают слизистые оболочки глаз и дыхат. путей; при длит. контакте с кожей могут вызвать дерматит.

Лит.: Очистка технологических газов, под ред. Т. А. Семеновой и И. Л. Лейтеса, 2 изд., М., 1977; Справочник нефтехимика, под ред. С. К. Огородникова, т. 2, Л., 1978, с. 294–95; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 1, N. Y. – [a. o.], 1978, p. 944–67.

Д. З. Завельский.

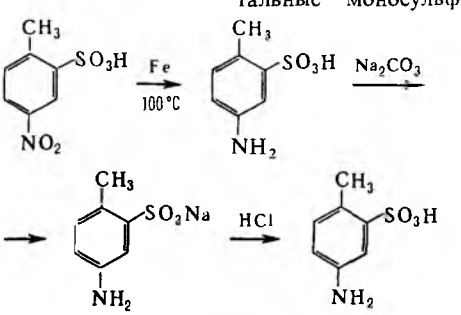
АМИНОТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ. Практич. значение имеют 2-аминотолуол-5-, 3-аминотолуол-6-, 4-аминотолуол-2- и 4-амиiотолуол-3-сульфокислоты (мол. м. 187, 22) – бесцв. кристаллы (чаще всего существуют в виде моногидратов); K соотв. $7{,}5\cdot10^{-4}$, $3{,}57\cdot10^{-4}$, $2{,}5\cdot10^{-4}$ и $8{,}5\cdot10^{-4}$; плохо раств. в воде (0,4–0,9 г в 100 г при 25 °С), хорошо – в растворах щелочей. При плавлении разлагаются выше 300 °С.





I

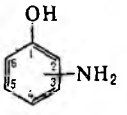
В пром-сти используется также 4-аминотолуол-2,5-дисульфокислота (ф-ла I; мол. м. 265,25) – бесцв. кристаллы; раств. в воде, хуже – в спирте. 4-Аминотолуол-2-сульфокислоту получают по схеме. Остальные моносульфокислоты



синтезируют сульфированием 2-, 3- или 4-аминотолуола 98%-ной H_2SO_4 при 175 °С в среде *о*-дихлорбензола с послед. нейтрализацией полученных сульфокислот р-ром NaOH и выделением их Na-солей; выходы 90–92%. 4-Аминотолуол-2,5-дисульфокислоту синтезируют сульфированием 4-аминотолуола 65%-ным олеумом при 150 °С с послед. нейтрализацией NaOH и выделением ее мононатриевой соли.

А. (в т. ч. и дисульфокислота) – промежут. продукты в произ-ве красителей и пигментов. *Г. И. Пуца.*

АМИНОФЕНОЛЫ (аминогидроксибензолы, гидроксианилины), мол. м. 109,14; бесцв. кристаллы (см. табл.). На воздухе *орто*- и *пара*-изомеры окисляются, окрашиваясь в темно-коричневый цвет, *мета*-изомер довольно стабилен.



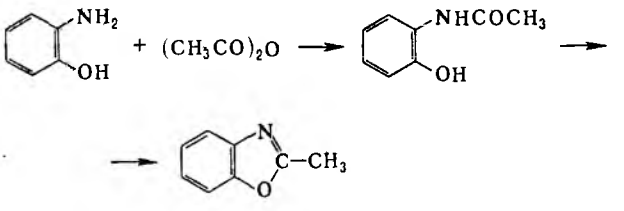
А. амфотерны. Сульфируются труднее, чем фенолы, причем из *о*-А. образуется 3-амино-4-гидроксибензолсульфокислота, из *м*-А.–4-амино-2-гидроксибензолсульфокислота, из *п*-А.–5-амино-2-гидроксибензолсульфокислота. Поскольку *о*- и *п*-А. в кислой среде окисляются HNO_2 до хинонов, диазотируют не А., а их гидрохлориды добавлением к их р-рам $NaNO_2$ в отсутствие дополнительного кол-ва к-ты и в присут. эквивалентного кол-ва $ZnCl_2$ или небольшого кол-ва $CuSO_4$ или др. соли Cu.

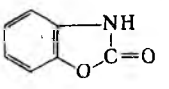
СВОЙСТВА АМИНОФЕНОЛОВ

Показатель	*о*-А.	*м*-А.	*п*-А.
Т. пл., °С	174	123	189,5–190
Т. возг., °С/мм рт. ст.	153/11	164*/11	110/0,3
d_4^{25}	1,328	—	—
pK_a	9,7	—	8,16
Р-римость, %:			
в воде	1,7 (0 °С)	2,6 (20 °С)	1,1 (0 °С)
в этаноле	4,4 (0 °С)	—	4,5 (20 °С)
Т. самовоспл., °С	390	—	500**

* Т. кип. ** Нижний КПВ 40 г/м³.

А. легко образуют N-ацилзамещенные при обработке, напр., ангидридами кислот. *о*-А., склонный к замыканию цикла, при ацилировании в жестких условиях превращается в замещенные бензоксазола, напр.:

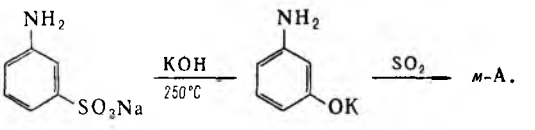




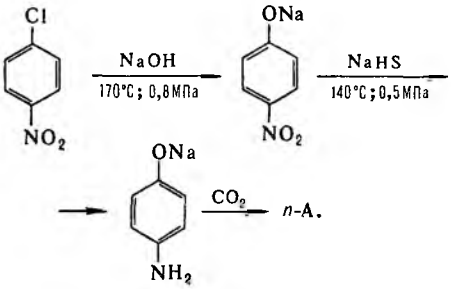
I

При взаимод. *о*-А. с *о*-дигидроксисоединениями образуются замещенные феноксазина, с фосгеном – бензоксазолон (ф-ла I). *п*-А.–сильный восстановитель; легко окисляется до *п*-бензохинона.

В промышленности *м*-А. получают из натриевой соли метаниловой кислоты:



или обработкой резорцина при 200 °С 10%-ным водным р-ром NH_3 (кат. – NH_4Cl). *п*-А. синтезируют из 4-хлорнитробензола:



п-А. получают также электролитич. восстановлением нитробензола в р-ре H_2SO_4. *о*-А. синтезируют омылением 2-нитрохлорбензола р-ром NaOH с послед. восстановлением *о*-нитрофенола водородом (кат.–Ni/Cr; 0,6 МПа, 75 °С; в этаноле).

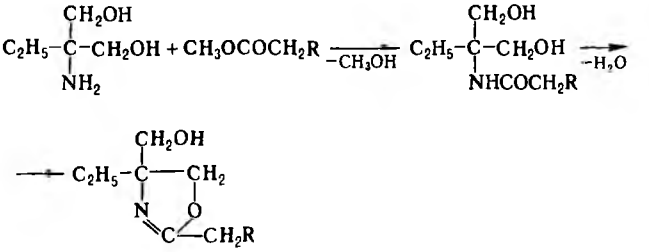
Применяют А. в произ-ве сернистых и азокрасителей. Кроме того, *п*-А. и его производные, напр. метол, глицин, амидол, а также *о*-А.,– проявители в фотографии. *п*- и *о*-А.– промежут. продукты для крашения меха в коричневый цвет. N-Метильное производное *о*-А.– краситель для волос (коричневый цвет). *м*-А.– промежут. продукт в произ-ве *п*-аминосалициловой к-ты.

А. раздражают слизистые оболочки, вызывают дерматиты; $ЛД_{50}$ 0,42 г/кг (мыши, перорально); ПДК для *м*-А. 5 мг/м³.

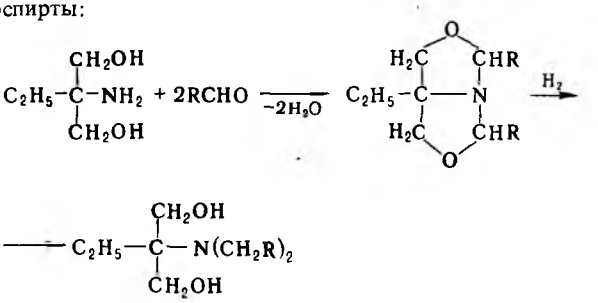
Лит.: Эфрос Л. С., Горелик М. В., Химия и технология промежуточных продуктов, Л., 1980; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 2. N Y.–[a. o.]. 1978, p. 422–39. *Г. И. Пуца.*

2-АМИНО-2-ЭТИЛ-1,3-ПРОПАНДИОЛ (2-амино-2-гидроксиметил-1-бутанол) $(HOCH_2)_2C(NH_2)C_2H_5$, мол. м. 119,16; бесцв. кристаллы; т. пл. 37,5–38 °С, т. кип. 152–153 °С/10 мм рт. ст.; d_{20}^{20} 1,099; n_D^{20} 1,490; pK_a 8,80 (вода; 25 °С); смешивается с водой, хорошо раств. в спиртах, плохо – в углеводородах.

А. обладает всеми хим. св-вами *аминоспиртов*. Продукты его моноацилирования метиловыми эфирами карбоновых к-т дегидратируются в гидроксиметилоксазолины, применяемые как эмульгаторы:



С альдегидами А. легко образует бициклич. оксазолидины, к-рые м. б. восстановлены в N,N-дизамещенные аминоспирты:



Бициклич. оксазолидины – сшивающие агенты для фенольных смол и др.

Получают А. восстановлением 2-нитро-2-этил-1,3-пропандиола в р-ре метанола над никелем Ренея при 50 °С и 7 МПа. А.–модификатор полиэфирных смол. Благодаря легкой р-ции с формальдегидом он уничтожает запах непрореагировавшего формальдегида, характерный для фенол-, меламино- и мочевино-формальд. смол.

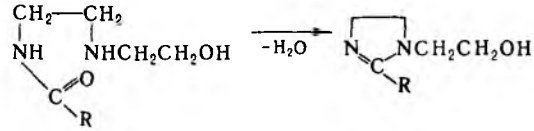
А. слабо раздражает кожу, опасен для глаз.

Лит.: Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 1, N. Y.–[a. o.], 1978, p. 961–67.

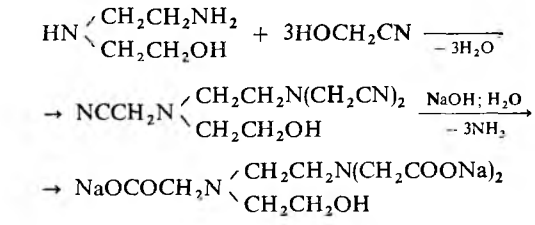
Д. З. Завельский.

АМИНОЭТИЛЭТАНОЛАМИ́Н [N-(2-гидроксиэтил)этилендиамин] $HOCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$, мол. м. 104,16; маслянистая жидкость с аминным запахом; т. кип. 244 °С, 130,5 °С/11 мм рт. ст.; d_{20}^{20} 1,30; n_D^{25} 1,481; η 141 мПа·с (25 °С); pK_a 9,72; *смешивается с водой и этанолом, трудно раств. в эфире.*

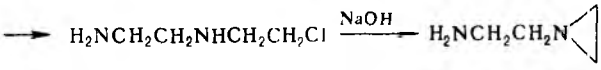
А. обладает хим. св-вами 1,2-аминоспиртов (см. *Аминоспирты*) и *этилендиамина*. Более реакционноспособна в А. первичная аминогруппа. С к-тами она легко образует соли (вторичная аминогруппа – с трудом), с алкилгалогенидами и карбоновыми к-тами – N-замещенные продукты типа $HOCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHR$, где R – алкил или ацил. N-Ациламиноэтилэтаноламины при нагр. (190 °С; 10 мм рт. ст.) превращаются в имидазолины:



При взаимод. А. с хлорсульфоновой к-той $ClSO_3H$ в кислой среде образуется $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2OSO_3H$. Каталитич. дегидратация А. приводит к пиперазину. Из А. получают тринатриевую соль N-(2-гидроксиэтил)этилендиаминтриуксусной к-ты (*хелатообразующий агент*):



При пропускании HCl в нагретый А. получается N-(2-хлорэтил)этилендиамин, циклизующийся под действием водного р-ра щелочи в N-(2-аминоэтил)этиленимин:



В пром-сти А. получают действием этиленоксида на избыток этилендиамина. А. и его производные – отвердители эпоксидных смол, эмульгаторы, детергенты, ингибиторы коррозии и др.

Лит.: Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 1, N. Y.–[a. o.], 1978, p. 944–60, v. 2, N. Y.–[a. o.], 1978, p. 295–308, v. 7, N. Y.–[a. o.], 1979, p. 580–602.

Д. З. Завельский.

АМИ́НЫ [от *ам(миак)*], производные NH_3, атомы Н в к-рых замещены на орг. остатки R. В зависимости от числа R А. делят на первичные RNH_2, вторичные RR′NH и третичные RR′R″N; R,R′,R″ м. б. одинаковыми или разными. Соотв. $-NH_2$ наз. первичной аминогруппой, $>NH$ – вторичной и $>N-$ третичной. По числу аминогрупп в молекуле различают моно-, ди-, три- и полиамины.

К последним относится, напр., тетраэтиленпентамин $H_2N(CH_2CH_2NH)_3CH_2CH_2NH_2$. Известны также циклич. амины, напр. пиперидин, хинуклидин.

Названия А. образуют от названий орг. остатков, связанных с атомом N, напр. CH_3NH_2 – метиламин, $CH_3NHC_3H_7$ – метилпропиламин, $(C_2H_5)_3N$ – триэтиламин. Используются также названия, образованные прибавлением приставки «амино», «диамино» и т. д. к обозначению родового углеводорода, например соединение типа $C_2H_5CH(NH_2)CH_2CH_3$ – 3-аминопентан. Многие ароматич. А. имеют тривиальные названия, напр. $C_6H_5NH_2$ – анилин, $CH_3C_6H_4NH_2$ – толуидины и $CH_3OC_6H_4NH_2$ – анизидины (соотв. от «толуол» и от «анизол»). Высшие алифатич. А. нормального строения иногда наз. по наименованиям радикалов жирных к-т, из к-рых А. были синтезированы, напр. стеариламин, трилауриламин.

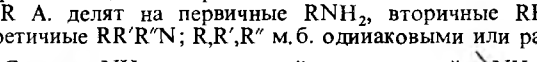
В ИК-спектрах характерные валентные колебания связей NH в р-ре наблюдаются для первичных алкиламинов в областях 3380–3400 $см^{-1}$ и 3320–3340 $см^{-1}$; для первичных ароматич. А. – две полосы поглощения в области 3500–3300 $см^{-1}$ (обусловлены симметричными и несимметричными валентными колебаниями связей N—H); для алифатич. и ароматич. вторичных А. – одна полоса соотв. в области 3360–3310 $см^{-1}$ и в области 3500–3300 $см^{-1}$; третичные А. в этой области не поглощают. В спектрах ЯМР хим. сдвиг протона аминогруппы составляет 1–5 м. д. Алифатич. А. в УФ и видимой областях не поглощают, ароматич. А. в УФ-спектрах имеют две полосы поглощения, обусловленные $\pi \rightarrow \pi^*$-переходами.

Алкиламины – сильные основания, ариламины менее основны. При взаимод. с минеральными к-тами А. образуют соли, в большинстве случаев р-римые в воде: $RNH_2 + HCl \rightarrow [RNH_3]Cl^-$. При реакции, напр., первичных А. с алкилгалогенидами образуются смеси А. различной степени алкилирования, а также четвертичные соли аммония.

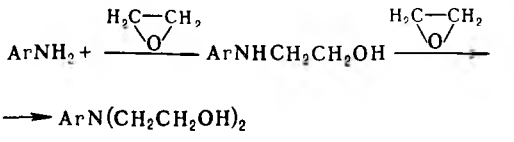
При иагр. с карбоновыми к-тами, их ангидридами, хлорангидридами или сложными эфирами первичные и вторичные А. ацилируются с образованием N-замещенных амидов, напр.: $RNH_2 + CH_3COOH \rightarrow RNHCOCH_3 + H_2O$. *Ангидриды* реагируют в мягких условиях, еще легче – хлорангидриды, ацилирование к-рыми проводят в присут. основания, связывающего образующийся в р-ции HCl. При поликонденсации диаминов с дикарбоновыми к-тами, их эфирами или хлорангидридами образуются полиамиды. Ацилированные А. обладают слабыми основными св-вами.

Под действием HNO_2 алифатич. первичные А. превращаются в спирты с выделением N_2 и H_2O, вторичные – в N-нитрозамины R_2NNO. Третичные А. при обычной т-ре с HNO_2 не реагируют. Р-ция с HNO_2 применяется для идентификации алифатич. А. При взаимод. первичных ароматич. А. с HNO_2 в кислой среде образуются соли диазония: $ArNH_2 + HNO_2 + HCl \rightarrow ArN_2^+Cl^- + 2H_2O$. В тех же условиях вторичные ароматич. А. превращаются в N-нитрозамины, третичные – в *пара*-нитрозопроизводные. Первичные алициклич. А. с HNO_2 образуют спирты, что часто сопровождается сужением или расширением цикла (см. *Демьянова перегруппировка*).

Алифатич. первичные и вторичные А. взаимод. с Cl_2 или Br_2, образуя N-галогензамещенные. Первичные А. с фосгеном $COCl_2$ образуют изоцианаты RNCO или дизамещенные мочевины $(RNH)_2CO$, вторичные А. – тетразамещенные мочевины R_2NCONR_2. Первичные А. легко взаимод. с альдегидами, давая азометины (основания Шиффа), напр.:



При взаимодействии первичных и вторичных А. с этиленхлоргидрином образуются гидроксиэтильные производные, например: $C_6H_5NH_2 + ClCH_2CH_2OH \rightarrow C_6H_5NHCH_2CH_2OH + HCl$. Чаще для синтеза этих же соед. применяют этиленоксид, легко реагирующий с А. в присут. небольших кол-в H_2O:



Поскольку скорости алкилирования на первой и второй стадиях одинаковы, для получения моноалкильного производного этиленоксид берут в кол-ве, значительно меньшем рассчитанного.

Цианэтильные производные первичных и вторичных А. получают р-цией их с акрилонитрилом в присут. к-ты или щелочи: $ArNH_2 + CH_2{=}CHCN \rightarrow ArNHCH_2CH_2CN$. Первичные и вторичные алифатич. А. при взаимод. с CS_2 образуют соли алкилдитиокарбаматов:

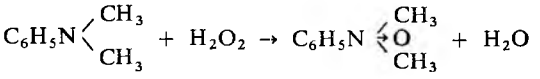
$$2RNH_2 + CS_2 \rightarrow [RNHCS_2]^-[RNH_3]^+$$

При нагр. первичных ароматнч. А. с CS_2 в присут. щелочи образуются диарилтиомочевины, производные к-рых – важнейшие ускорители вулканизации:

$$2ArNH_2 + CS_2 \rightarrow (ArNH)_2CS + H_2S$$

Гидрохлориды третичных А. при нагр. с разб. к-тами дезалкилируются: $(CH_3)_3\overset{+}{N}HCl^- \rightarrow (CH_3)_2NH + CH_3Cl$.

Под действием сильных окислителей, напр. $KMnO_4$, первичные алифатич. А. превращаются в смесь в-в, в к-рой преобладают альдегиды, первичные ароматич. А. – в хиноны и их производные, вторичные алифатич. и ароматич. А. – в тетразамещенные гидразины. При окислении третичных А. действием H_2O_2 или надкислот образуются N-оксиды А.:



При замещении в ядро в ряду ароматич. А. аминогруппа ориентирует электроф. замещение в *орто-* и *пара*-положения, а в сильно кислых средах вследствие протонирования атома N – и в *мета*-положение. Нитрование первичных ароматич. А. осложняется их окислением, поэтому аминогруппу предварительно ацилируют.

Осн. пром. методы синтеза А.:

1. Взаимод. спиртов с NH_3 (аммонолиз спиртов) в присут. катализаторов дегидратации (напр., Al_2O_3, SiO_2, ThO_2, алюмосиликатов, фосфатов металлов) при 300–500 °С и 1–20 МПа. При этом образуются смеси первичных, вторичных и третичных А.: $ROH + NH_3 \rightarrow RNH_2 \xrightarrow{ROH} R_2NH \xrightarrow{ROH} R_3N$; одновременно происходит диспропорционирование А.: $2RNH_2 \rightarrow R_2NH + NH_3$, $R_2NH + RNH_2 \rightarrow R_3N + NH_3$, $2R_2NH \rightarrow R_3N + RNH_2$. Этот метод применяется для произ-ва низших алифатич. А., и прежде всего метил- и этиламинов. Синтез сопровождается образованием значит. кол-в побочных продуктов – олефинов.

При использовании вместо NH_3 первичных или вторичных А. получаются вторичные и (или) третичные А. Этот метод (аминолиз) распространен для произ-ва N-алкил- и N,N-диалкиланилинов. Разработан аналогичный способ получения *анилина* взаимод. фенола с NH_3. Очень легко реагируют с NH_3 нафтолы, образуя нафтиламиины (см. *Бухерера реакции*).

2. Восстановит. аминирование алифатич. и циклоалифатич. спиртов в присут. H_2 на катализаторах гидрирования-дегидрирования (Ni, Co, Cu, промотированное Fe). Процесс осуществляют при 150–250 °С и 0,1–5 МПа:

$$RCH_2OH \xrightarrow[-H_2]{} RCHO \xrightarrow[-H_2O]{NH_3 + H_2} RCH_2NH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow (RCH_2)_2NH \rightarrow (RCH_2)_3N$$

Вместо спиртов можно использовать альдегиды или кетоны; при этом образуется смесь первичных и вторичных А.

3. Каталитич. гидрирование нитрилов (кат. – Ni или Co) при 100–130 °С и 0,1–10 МПа. С хорошими выходами получаются первичные А. с примесью вторичных:

$$RCN + H_2 \rightarrow RCH{=}NH \xrightarrow{H_2} RCH_2NH_2$$

$$RCH{=}NH + RCH_2NH_2 \xrightarrow[-NH_3]{}$$

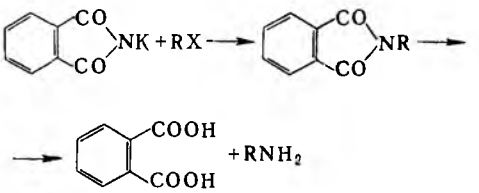
$$\rightarrow RCH{=}NCH_2R \xrightarrow{H_2} (RCH_2)_2NH$$

Этот метод применяется гл. обр. для произ-ва высших первичных и вторичных алифатич. А. нормального строения.

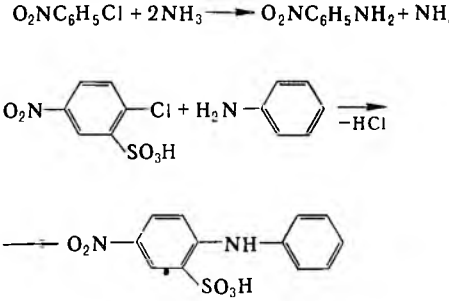
4. Восстановление нитросоединений. Применяется гл. обр. для получения первичных ароматич. А.: $ArNO_2 + 3H_2 \rightarrow ArNH_2 + 2H_2O$. Наиб. распространено каталитич. восстановление водородом (кат. – Ni, Pt или Pd) в жидкой или паровой фазе, однако еще достаточно широко в качестве восстановителей используются металлы (Fe или Zn) и сульфиды щелочных металлов (см., напр., *Зинина реакция*, *Бешана реакции*).

5. Р-ция амидов алифатич. и ароматич. карбоновых к-т со щелочными р-рами Cl_2, Br_2 или I_2 с образованием первичных А. При этом углеродная цепь укорачивается на один атом (*Гофмана реакции*).

6. Р-ции с участием алкил- и арилгалогенидов. Конденсацией фталимида К с алкилгалогенидами с послед. гидролизом (см. *Габриеля реакция*) получают чистые первичные алифатич. А.:



Арилгалогениды реагируют с NH_3 и А. с трудом, поэтому в пром-сти используют соед., в к-рых атом галогена активирован сильными электроноакцепторными заместителями, чаще всего нитро- или сульфогруппами. Таким способом получают разл. нитроанилины и производные дифениламина:



Аммонолиз и аминолиз арилгалогенидов с неактивированным галогеном требует применения соед. Cu в качестве катализаторов.

7. Нитрозирование N,N-диалкиланилинов с послед. гидролизом (получение чистых вторичных алифатич. А.):

$$C_6H_5NR_2 \rightarrow n\text{-}ONC_6H_5NR_2 \rightarrow n\text{-}ONC_6H_5OH + R_2NH$$

В лаборатории А. синтезируют, напр., р-циями Валлаха. Делепина, Курциуса, Лейкарта, Лоссена, Манниха.

Специфич. р-ции обнаружения А.: первичные А. при нагр. с $CHCl_3$ в присут щелочи превращаются в изонитрилы, обладающие очень сильным неприятным запахом: $RNH_2 + CHCl_3 \rightarrow RNC + 3HCl$; при обработке вторичных А. HNO_2, послед. сплавлении полученного осадка с фенолом и подкислении конц. H_2SO_4 появляется зеленое окрашивание. Для идентификации первичных и вторичных А. используют их ацилирование в амиды. Для количеств. определения А. применяют методы Кьельдаля и Ван Слайка (для первичных алифатич. А.), бромометрич. метод, титрование р-рами к-т в водной и неводной средах, газожидкостную хроматографию. Первичные ароматич. А. определяют также фотометрически после образования соответствующих азосоединений или оснований Шиффа.

А.– промежут. продукты в произ-ве красителей, пестицидов, полимеров (в т. ч. полиамидов и полиуретанов), ингибиторов коррозии, ПАВ, флотореагентов, абсорбентов, лек. ср-в (напр., сульфамидных препаратов), ускорителей вулканизации, антиоксидантов и др.

Алифатич. А. поражают нервную систему, вызывают нарушения проницаемости стенок кровеносных сосудов и клеточных мембран, ф-ций печени и развитие дистрофии. Ароматич. А. вызывают образование метгемоглобина, угнетающего центр. нервную систему. Нек-рые ароматич. А.– канцерогены, вызывающие рак мочевого пузыря у человека (напр., β-нафтиламин, бензидин, 4-аминобифенил).

Лит Терней А, Современная органическая химия, пер с англ, т 2, М, 1981, Общая органическая химия, пер с англ, т 3, М, 1982, с 11–91, 168–228, Ullmanns Encyklopadie, 4 Aufl, Bd 7, Weinheim, 1974 Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 2, N Y–[a o], 1978, p 272–376

Б В Са ю в

АМИНЫ ТРЕТИЧНЫЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ, соед. общей ф-лы RR′R″N, где R, R′, R″ – перфторированные орг. остатки соед. $(CF_3)_3N$ – газ, остальные А. т. п.– жидкости без цвета и запаха (*см. табл.*). Высшие А. т. п. не раств. в воде

СВОЙСТВА ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ

Соединение	Т кип, °С	d_4^{25}	n_D^{24}
Перфтортриметиламин $(CF_3)_3N$	−11	—	—
Перфтордиметилэтиламин $(CF_3)_2NC_2F_5$	22	-	1,269
Перфторметилдиэтиламин $CF_3N(C_2F_5)_2$	45	—	1,275
Перфтортриэтиламин $(C_2F_5)_3N$	71	1,73	1,262
Перфтордиэтилпропиламин $(C_2F_5)_2NC_3F_7$	93	1,77	1,270
Перфторэтилдипропиламин $C_2F_5N(C_3F_7)_2$	112	1,79	1,273
Перфтортрипропиламин $(C_3F_7)_3N$	130	1,82	1,179
Перфтортрибутиламин $(C_4F_9)_3N$	178	1,86	1,291
Перфтортригексиламин $(C_6F_{13})_3N$	258	1,93	1,303

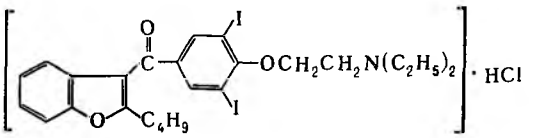
и спиртах, хорошо раств. во фторсодержащих р-рителях. Р-римость $(C_4F_9)_3N$ в орг. р-рителях при 20 °С (г в 100 г): бензол – 0,3; ацетон – 0,9; CCl_4 – 2,4; эфир – 4,9; гептан – 6,4. А. т. п. хорошо растворяют газы: напр., р-римость O_2, N_2 и CO_2 в $(C_4F_9)_3N$ при 25 °С и 0,1 МПа (см^3 на 100 см^3) – соотв. 38,9; 28,4; 152,0. Обладают малой полярностью ($\mu \sim 1{,}3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), низкими поверхностным натяжением и диэлектрич. проницаемостью (γ 16–18 мДж/м^2; ε 1,8–2,0), сравнительно высокой вязкостью [для $(C_3F_7)_3N$ и $(C_4F_9)_3N$ – соотв. 1,58 и 6,7 мПа·с].

А. т. п. не проявляют основных св-в (в частности, не образуют солей с сильными минер. к-тами), устойчивы к окислению, не разлагаются до 500 °С. Получают их электрохим. фторированием третичных аминов в жидком HF на никелевом электроде, очищают обработкой основаниями и перегонкой. Применяют как диэлектрики $[(C_2F_5)_3N]$, газопереносящие среды в кровезаменителях и при перфузии изолированных органов, а также как подложки для управляемого культивирования клеток $[(C_2F_5)_3N$ и $(C_4F_9)_3N]$. Чистые А. т. п. нетоксичны.

Лит Kirk Othmer encyclopedia, 3 ed, v 10, N Y–[a o], 1980, p 874–81

С И Пле тнев

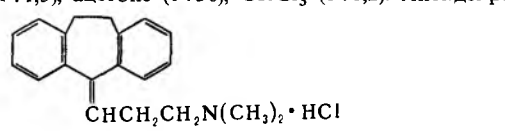
АМИОДАРОН (кордарон), мол. м. 681,8; бесцв. кристаллы; т. пл. ~161 °С, легко раств. в воде, этаноле и хлороформе.



Антиангинальное и антиаритмич. лек ср-во; увеличивает кровоснабжение миокарда, уменьшает поглощение сердцем O_2. Применяют для лечения ишемич. болезни сердца и аритмий.

К А Зайцева.

АМИТРИПТИЛИ́Н (триптизол, адеприл, лароксил), мол. м. 319,9; бесцв. кристаллы; т. пл. 197 °С; раств. в воде (1 : 1), этаноле (1 : 1,5), ацетоне (1 : 56), $CHCl_3$ (1 : 1,2). Антидепрессант. Быстро всасывается из желудочно-кишечного тракта; 90% связывается белками плазмы. Метаболизируется. $ЛД_{50}$ 280 (мыши, перорально) и 26 мг/кг (внутривенно).



А И Полежаева

АММИА́К (от греч. hâls ammôniakós, букв.– амонова соль; так назывался нашатырь, к-рый получали близ храма бога Амона в Египте) NH_3, бесцв. газ с резким запахом. Молекула имеет форму правильной пирамиды (см. рис. 1). Связи N—H полярны; μ $4{,}85 \cdot 10^{-30}$ Кл·м

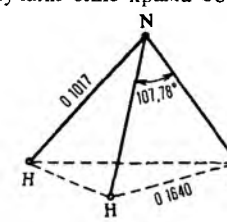


Рис 1 Структура молекулы NH_3 (длина связи – в нм)

(0—150 °С); энергия связи N—H 389,4 кДж/моль. Поляризуемость молекулы $22{,}6 \cdot 10^{-25}$ см^3. У атома N имеется неподеленная пара электронов, к-рая обусловливает способность А. к образованию донорно-акцепторной и водородной связей. Существование водородных связей и значительная полярность молекул А.– причины сильного взаимодействия между ними, вследствие чего физические свойства А. во многом аномальны по сравнению со св-вами однотипных соединений (PH_3, SbH_3, AsH_3). Для NH_3 т. пл. −77,7 °С, т. кип. −33,35 °С, d_4^t 0,790 (−40 °С), 0,681 (−33,35 °С), 0,639 (0 °С), 0,580 (40 °С), $t_{крит}$ 133 °С, $p_{крит}$ 11,425 кПа, $d_{крит}$ 0,235 г/см^3; $\Delta H^0_{исп}$ 23,27 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 5,86 кДж/моль; для газа C_p^0 35,63 Дж/(моль·К), $\Delta H^0_{обр}$ −45,94 кДж/моль, S^0_{298} 192,66 Дж/(моль·К).

Твердый А.– бесцв. кристаллы с кубич. решеткой (a = 0,515 нм, $z = 4$, пространств. группа $P2_13$). В жидком А. молекулы ассоциированы вплоть до критич. т-ры, электролитич. диссоциация совершенно ничтожна, произведение концентраций $[NH_4^+][NH_2^-]$ составляет 10^{-22} (−33,4 °С); ρ $8 \cdot 10^6$ Ом·см; ε 25,4 (−77 °С). Жидкий А. растворяет щелочные и щел.-зем. металлы, Al, Eu, Yb, P, S, I, мн. интерметаллиды и др. Р-ры металлов в жидком А. имеют металлич. проводимость, поскольку содержат ионы металла и сольватированные электроны; они являются сильнейшими восстановителями. Растворенные в А соед. с полярной ковалентной или ионной связью диссоциируют на ионы. В жидком А. многие в-ва способны отщеплять протон, кислотные св-ва проявляют в нем даже углеводы, амиды к-т, нек-рые углеводороды.

Р-римость А. в воде (% по массе): 42,8 (0 °С), 33,1 (20 °С), 23,4 (40 °С), 14,1 (60 °С). Плотность водных р-ров (г/см^3): 0,970 (8% по массе NH_3), 0,947 (16%), 0,889 (32%), 0,832 (50%), 0,733 (75%). Для бесконечно разб. водного р-ра ΔH^0 растворения 133,26 кДж/моль. А. хорошо раств. (но хуже, чем в воде) в спирте, ацетоне, хлороформе, бензоле и др. орг. р-рителях. Образует гидраты с двумя (т. пл. ок −90 °С), одной (−79 °С) и 0,5 (−78,2 °С) молекулами воды.

В системе NH_3—H_2O установлено существование эвтектик: лед + $NH_3 \cdot H_2O$ (33,23% по массе NH_3, т. пл. −100,3 С), $NH_3 \cdot H_2O$ + $NH_3 \cdot 0{,}5H_2O$ (55,11%, −83,3 °С), $NH_3 \cdot H_2O$ + NH_3 (80,05%, −92,5 °С). В водном р-ре А. частично ионизирован на NH_4^+ и OH^-, что обусловливает щелочную р-цию р-ра (pK_a 9,247).

Разложение А. на водород и азот становится заметным выше 1200–1300 °С, в присут. катализаторов – выше 400 °С. А. весьма реакционноспособен. Для него типичны р-ции присоединения, в частности протона при взаимод. с к-тами. В результате образуются соли аммония, к-рые по многим св-вам подобны солям щелочных металлов.

А. – основание Льюиса, присоединяет не только H^+, но и др. акцепторы электронов, напр. BF_3 с образованием $BF_3 \cdot NH_3$. Дает *аммины* при взаимод. с солями. Щелочные и щел.-зем. металлы реагируют с жидким и газообразным А., давая амиды. При нагр. в атмосфере А. многие металлы и неметаллы (Zn, Cd, Fe, Cr, B, Si и др.) образуют нитриды. Жидкий А. взаимод. с серой по р-ции: $10S + 4NH_3 \rightarrow 6H_2S + N_4S_4$. Ок. 1000 °С А. реагирует с углем, образуя HCN и частично разлагаясь на N_2 и H_2. Большое практич. значение имеет р-ция А. с CO_2, ведущая к образованию карбамата аммония NH_2COONH_4, к-рый при 160–200 °С и давл. до 40 МПа распадается на воду и мочевину. Водород в А. может быть замещен галогенами. А. горит в атмосфере O_2, образуя воду и N_2. Каталитич. окислением А. получают NO – промежут. продукт в произ-ве HNO_3. Каталитич. окисление А. в смеси с CH_4 дает HCN. Такие сильные окислители, как H_2O_2, $K_2Cr_2O_7$ и $KMnO_4$, окисляют А. в водных р-рах. Газообразный А. окисляется Br_2 и Cl_2 до N_2.

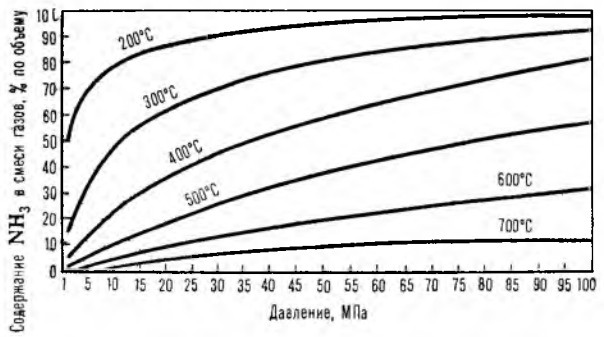
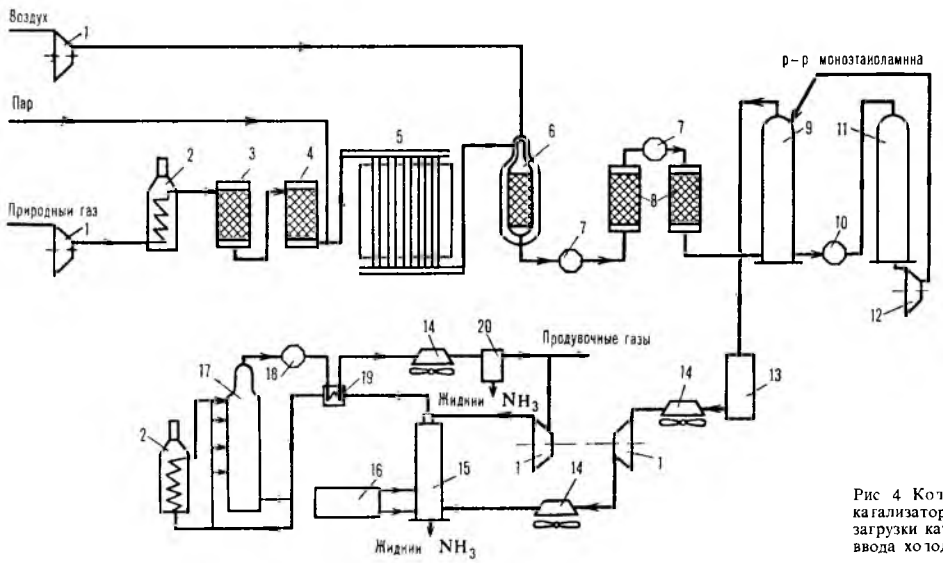


Рис. 2 Зависимость равновесного содержания NH_3 в газовой смеси (H_2 : N_2 = 3) от давления при разных т-рах

Рис 3 Агрегат синтеза аммиака мощностью 1360 т/сут *1*–компрессоры, *2*–подогреватели, *3*–аппарат для гидрирования сераорг соед., *4*–адсорбер H_2S, *5*–трубчатая печь (первичный риформинг), *6*–шахтный конвертор (вторичный риформинг), *7*–паровые котлы, *8*–конверторы CO, *9*–абсорбер CO_2, *10*–кипятильник, *11*–регенератор р-ра моноэтаноламина, *12* насос, *13*–аппарат для гидрирования остаточных CO и CO_2, *14*–воздушные холодильники, *15* конденсац колонна, *16*–испаритель жидкого NH_3 (для охлаждения газа и выделения NH_3), *17*–колонна синтеза NH_3, *18*–водоподогреватель, *19*–теплообменник, *20*–сепаратор

Произ-во А. в агрегатах мощностью 1360 т/сут осуществляется в одной технол. линии (см. рис. 3) и включает след. стадии: 1) очистку прир. газа от сернистых соед. каталитич.



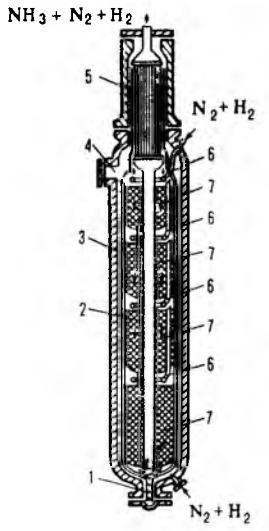


Рис 4 Колонна синтеза аммиака *1*–люк для выгрузки катализатора, *2*–центр труба, *3*–корпус, *4* люк для загрузки катализатора, *5*–теплообменник *6*–трубы для ввода холодного газа, *7*–катализатор

гидрированием их до H_2S с послед. его поглощением ZnO; 2) паровую конверсию прир. газа под давл. 3,8 МПа при 860 °С на катализаторе Ni–Al в трубчатой печи (первичный риформинг); 3) паровоздушную конверсию остаточного метана в шахтном конверторе (вторичный риформинг) при 990–1000 °С и 3,3 МПа, на катализаторе Ni–Al; на этом этапе водород обогащается азотом воздуха для получения смеси состава H_2: $N_2 = 3$, поступающей на синтез NH_3; 4) конверсию CO до CO_2 и H_2 сначала при 450 °С и 3,1 МПа на катализаторе Fe–Cr, затем при 200–260 °С и 3,0 МПа на катализаторе Zn–Cr–Cu; 5) очистку H_2 от CO_2 абсорбцией р-ром моноэтаноламина или горячим р-ром K_2CO_3 при 2,8 МПа; 6) очистку газа путем гидрирования от остаточных CO и CO_2 в присут. Ni–Al при 280 °С и 2,6 МПа; 7) компримирование очищенного газа до 30 МПа и синтез А. на железном промотированном катализаторе при 420-500 °С. Реактор синтеза А. представлен на рис. 4.

А. выпускается в жидком виде либо в виде водного р-ра – *аммиачной воды*, чаще всего с содержанием 25% NH_3. А, поставляемый на нужды пром-сти, содержит не менее 99,96% по массе NH_3, до 0,04% H_2O, до 2 мг/л машинного масла, до 1,0 мг/л Fe. В техн. А., транспортируемый по трубопроводу, добавляется до 0,2–0,4% H_2O для ингибирования коррозии стали. А. обнаруживается по характерному запаху. Бумажка, смоченная р-ром $Hg_2(NO_3)_2$, при действии А. чернеет. Малые кол-ва А. в водных р-рах открывают с помощью реактива Несслера. Количественно А. определяют титриметрически.

Применяют А. в произ-ве HNO_3, мочевины, NH_4NO_3, $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2SO_4$ и др., аммофоса, уротропина, как жидкое удобрение, в кач-ве хладагента. Мировое произ-во А. составило в 1982 ок. 89 млн. т, в т. ч. в СССР 17,76, США 14.06, СРР 3,14, Франции 1,9, Японии 2,01, ФРГ 1,92 млн. т.

Жидкий А. хранят при 2,0 МПа или при атм. давлении и – 33°С. Перевозят в стальных баллонах (окрашены в желтый цвет, имеют надпись «Аммиак» черного цвета), железнодорожных и автомобильных цистернах, по воде – в спец. танкерах, транспортируют также по трубопроводам. При содержании в воздухе 0,5% по объему А. сильно раздражает слизистые оболочки. При остром отравлении поражаются глаза и дыхат. пути, при хронич. отравлениях наблюдаются расстройство пищеварения, катар верх. дыхат. путей, ослабление слуха. Жидкий А. вызывает сильные ожоги кожи. ПДК 20 мг/м^3. Смесь А. с воздухом взрывоопасна, КПВ 15–28%; для воздушно-аммиачных смесей, содержащих 9–57% по объему А., т. всп. ок. 1000 °С.

Чистый А. был получен Дж. Пристли в 1774.

Лит Малина И К, Развитие исследований в области синтеза аммиака, М, 1973 Алексеев А М [и др], «Ж Всес хим о-ва им Д И Менделеева», 1978, т 23, [№] 1, с 31–38, Синтез аммиака, М, 1982, Жаворонков Н М, Овчареико Б Г, Охотский С М, в кн Развитие химической промышленности в СССР, т 2, М, 1984, с 7 37 См также лит при ст *Азот*

Н М Жаворонков, Л Д Кузнецов

АММИАКА́ТЫ, то же, что *аммины*.

АММИА́ЧНАЯ ВОДА, раствор аммиака в воде. Прозрачная (иногда с желтоватым оттенком) жидкость с резким запахом, плотн. 18,5–25%-ного р-ра 0,930–0,910 г/см^3 (15 °С); парциальное давление паров аммиака 0,1 МПа (40 °С); т-ра выпадения твердой фазы от – 31,3 до приблизительно – 53,9 °С. С возрастанием давления р-римость NH_3 увеличивается, с повышением т-ры уменьшается (см. *Аммиак*).

А.в. получается в тарельчатых абсорберах при растворении в воде газообразного или жидкого NH_3; для отвода выделяющейся теплоты (до 2,1 МДж/кг) предусмотрено водяное охлаждение. В результате образуется т. наз. синтетич. водный аммиак (не менее 25% NH_3 по массе). Кроме того, А.в. получается при контакте с водой сырого коксового газа – продукта коксования каменных углей. Вследствие охлаждения газа вода конденсируется или специально впрыскивается в него для вымывания NH_3; при этом вначале образуется слабая, или скрубберная, А.в., дистилляцией к-рой с водяным паром и послед. дефлегмацией и конденсацией получают т. наз. концентрированную кам.-уг. А.в. (18,0–18,5% NH_3). А.в. хранят и перевозят в железнодорожных и автомобильных цистернах, стальных баиках и стеклянных бутылях *Произ-во* А.в. в СССР ок. 5 млн. т (1986)

А.в. применяют в пром-сти (в произ-ве красителей, при получении соды, в электролитич произ-ве Mn, ферросплавов), как удобрение и для аммонизации кормов.

Лит Баранов П А, Кореньков Д А, Павловский И В, Жидкие азотные удобрения, М., 1961, Технология связанного азота, 2 изд, М, 1974, с 329–31, Справочная книга по химизации сельского хозяйства, под ред. В М Борисова, 2 изд., М., 1980

Н Н Поляков

АММИА́ЧНАЯ СЕЛИ́ТРА, то же, что *аммония нитрат*.

АММИНЫ [от *амм(иак)*] (аммиакаты, амминокомплексы), координационные соед., содержащие в кач-ве лигандов одну или неск. молекул NH_3. Последнюю в роли лиганда наз. «аммин»; она связана с центр. атомом металла через атом N. Различают А. анионного типа (напр., $K[PtCl_3(NH_3)]$), катионного (напр., $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$) и комплексы-неэлектролиты (напр., $[PtCl_2(NH_3)_2]$). В зависимости от числа молекул координированного NH_3 А. часто подразделяют на моно-, ди-, три-, тетр-, пент- и гексаммины.

Для А. характерна внутрисферная амидореакция – отщепление протона от NH_3 под действием оснований, напр.:

$$[PtCl(NH_3)_5]Cl_3 + NaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow [PtCl(NH_3)_4(NH_2)]Cl_2 + NaCl + H_2O$$

Под действием к-т или воды амидогруппа NH_2^- снова превращается в NH_3. Благодаря амидореакции А. обладают в водных р-рах кислотными св-вами, напр. для $[PtCl(NH_3)_5]Cl_3$ концентрационные константы кислотной диссоциации K_1 и K_2 соотв. $7{,}9\cdot10^{-9}$ и $4{,}6\cdot10^{-11}$. Кислотные св-ва А., как правило, в ряду комплексов с одииаковой геом. конфигурацией, с одним и тем же центр. атомом в одинаковых состояниях окисления усиливаются с ростом т-ры и числа молекул NH_3. При хлорировании А. могут образовываться комплексы с лигандами NH_2Cl, $NHCl_2$, NCl_2^-, напр. $[PtCl_3(NH_3)_2NCl_2]$. А. часто являются восстановителями, участвуют в р-циях внутрисферного замещения молекул NH_3 на др. лиганды. А. нек-рых металлов, напр. Sc(III), легко гидролизуются с образованием гидроксокомплексов и ионов аммония.

А. обычно получают действием NH_3 в водном р-ре на простые или комплексные соли металлов, напр.:

$$K_2[PtCl_4] \xrightarrow[-KCl]{NH_3} K[PtCl_3NH_3] \xrightarrow[-KCl]{NH_3}$$
$$\rightarrow \textit{цис}\text{-}[PtCl_2(NH_3)_2]$$
$$\text{I}$$

Оии также образуются в результате присоединения газообразного NH_3 к солям в отсутствие р-рителя Применяют А. для синтеза координационных соед. металлов, для обнаружения ряда ионов (напр., Cu^{2+}), как лек. ср-ва [напр., *цис*-дихлордиамминплатина (ф-ла I) – противоопухолевый препарат]. Нек-рые А. – промежут. продукты при получении металлов высокой степени чистоты (напр., спектрально чистой Pt), металлич. покрытий и пленок.

Ю Я Харитонов

АММОНА́ЛЫ, см. *Аммониты*.

АММО́НИЕВЫЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат положительно заряженный атом N, связанный ковалентно с орг. остатками и (или) водородом и ионной связью с анионом.

Простейшие неорг. А. с. – гидроксид и соли аммония (см., напр., *Аммония нитрат, Аммония сульфат*).

Орг. А.с. в зависимости от числа орг. остатков у атома N подразделяют на первичные $[RNH_3]^+X^-$, вторичные $[R_2NH_2]^+X^-$, третичные $[R_3NH]^+X^-$ и четвертичные $[R_4N]^+X^-$. Соед. с *пятиковалентным атомом* N *не существует*. Известны внутр. четвертичные аммониевые соли, напр. бетаин $(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2COO^-$. К А.с. часто относят все орг. соед., содержащие ониевый атом N, напр. соли пиридиния и др. гетероциклич. производных, гидразиния, гидроксиаммония, нитрилия $[RC{\equiv}NR']^+X^-$.

Обычно первичные, вторичные и третичные аммониевые соли рассматривают как соли аминов. Они образуются при взаимод. аминов с к-тами. Под действием р-ров щелочей из солей аминов, к-рые являются слабыми основаниями и не раств. в воде, выделяется исходный амин; соли аминов, обладающих сильными основными св-вами и растворяющихся в воде, превращаются в гидроксиды, к-рые устойчивы только в водных р-рах и уже при их упаривании легко теряют H_2O, давая исходный амин. Этот прием используется для очистки аминов. К ониевым соед. относят обычно только четвертичные аммониевые соли.

Четвертичные аммониевые соли – кристаллы. Их получают гл. обр. алкилированием (т. наз. кватернизация) третичных аминов алкилгалогенидами: $R_3N + R'X \rightarrow [R_3NR']^+X^-$. Скорость р-ции убывает в ряду: иодиды > бромиды > хлориды и резко возрастает при использовании биполярных апротонных р-рителей, напр. ДМСО, ДМФА. Алкилирующими агентами м. б. также диалкилсульфаты, эфиры арилсульфоновых к-т и др.

Особый тип солей аммония – *иминиевые соли.*

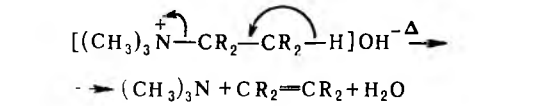
При действии р-ров едких щелочей на четвертичные соли образуются четвертичные аммониевые основания, равные по силе KOH и NaOH (поэтому р-ция равновесна):

$$[(CH_3)_4N]^+I^- + KOH \rightleftarrows [(CH_3)_4N]^+OH^- + KI$$

Чистые основания обычно получают действием AgOH на четвертичные соли:

$$[(CH_3)_4N]^+I^- + AgOH \rightarrow [(CH_3)_4N]^+OH^- + AgI$$

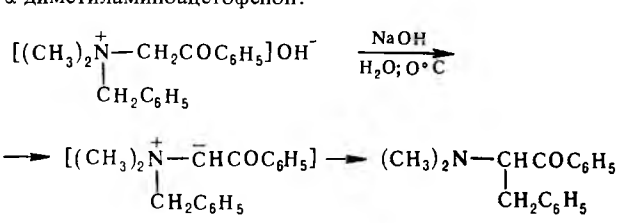
Четвертичные аммониевые основания – кристаллы, расплывающиеся на воздухе. При 100–150 °С разлагаются, причем по-разному в зависимости от строения радикалов. Так, из $[(CH_3)_4N]^+OH^-$ или $[(C_6H_5CH_2)_4N]^+OH^-$ образуются третичные амины и спирты. При наличии атома H в β-положении по отношению к атому N распад идет с выделением третичного амина, олефина и воды (расщепление по Гофману):



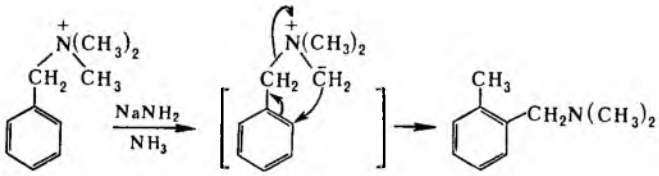
В смеси безводных ТГФ и ДМСО четвертичные основания расщепляются уже при комнатной т-ре.

Метилирование амина до четвертичной аммониевой соли (кватернизация), превращение последней в основание и его распад (метод исчерпывающего метилирования) применяются при изучении прир. алкалоидов и др. азотистых оснований.

При действии C_6H_5Li на $[(CH_3)_4N]^+Cl^-$ от одного из атомов углерода отщепляется атом H и образуется триметиламмонийметилид $(CH_3)_3\overset{+}{N}-\overset{-}{C}H_2$ – внутренняя аммониевая соль. Подобные илиды образуются при *Стивенса перегруппировке* Напр, гидроксид фенацилбензилдиметиламмония в водном р-ре гладко превращается в α-бензил-α-диметиламиноацетофенон:



Соли бензиламмониев могут претерпевать и перегруппировку Соммле – Хаузера:



При восстановлении четвертичных солей, содержащих двойную связь в β,γ-положении, расщепляется связь C—N:

$$[C_6H_5CH{=}CHCH_2NR_3]^+X^- + 2H \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5CH{=}CHCH_3 + NR_3 + HX$$

Четвертичные аммониевые соли, содержащие хотя бы одну длинную алкильную цепь, обладают поверхностио-активными и антисептич. св-вами; их применяют как эмульгаторы, стабилизаторы, смачиватели, дезинфицирующие ср-ва. Четвертичные соли используются как лек. препараты (метацин, кватерон, бензогексоний и др.), как катализаторы межфазного переноса. Четвертичные основания, напр. $[(CH_3)_4N]^+OH^-$ (тритон В), $[(CH_3)_2N(CH_2C_6H_5)_2]^+OH^-$ (тритон Г), – р-рители для целлюлозы; применяются также для омыления жиров и др.

Орг. А.с. встречаются в природе. Так, во мн. растениях содержатся алкалоиды в виде солей; простейшая четвертичная соль $[(CH_3)_4N]^+X^-$ найдена в морских анемонах и нек-рых растениях; холин $[(CH_3)_3NCH_2CH_2OH]^+OH^-$ и ацетилхолин – важные физиологические активные соединения.

Лит Яновская Л А, Юфит С С, Органический синтез в двухфазных системах, М, 1982, Юфит С С, Механизм межфазного катализа, М, 1984, Общая органическая химия, пер с англ, т 3, М, 1982, Вебер В, Гокель Г, Межфазный катализ в органическом синтезе, пер с англ, М, 1980, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 2, N Y–[a o], 1978, p 516–36

Т П Толстая

АММО́НИЙ-КАТИО́НЫ (ионы аммония) $RR'\overset{+}{N}R''R'''$, где R, R′, R″, R‴ = H, Alk, Ar; входят в состав *аммониевых соединений*. Катионы $\overset{+}{N}H_4$ существуют, в частности, в водных р-рах NH_3. Алкиламмоний-катионы образуются при взаимод. аминов с алкилгалогенидами.

АММОНИТЫ, бризантные смесевые ВВ, содержащие в кач-ве окислителя NH_4NO_3. По типу горючего компонента подразделяются на собственно А. – смеси NH_4NO_3 с взрывчатыми нитросоединениями (тринитротолуол, динитронафталин) и *динамоны* – смеси с невзрывчатым горючим (торф, древесная мука, техн. масла, порошки металлов). Бинарные смеси NH_4NO_3 с тринитротолуолом наз. аммаколами, А. с добавкой Al, резко повышающего энтальпию взрыва и фугасное действие, – аммоналами. В состав А. в кач-ве сенсибилизаторов детонации вводятся мощные ВВ (нитроглицерин, пентаэритриттетранитрат, гексоген). Спец. добавки (стеараты Fe, Ca, Zn, мел, доломит, крахмал) обеспечивают повыш. водоустойчивость и стабильность св-в А.

Энтальпия взрыва А. от −1,3 до −6,0 кДж/г. При уплотнении А. утрачивают детонационную способность, поэтому плотность зарядов должна быть близка к насыпной; как правило, она не превышает 1,4 г/см^3. Скорость детонации 2–6 км/с.

Гранулированные А. отличаются от порошкообразных пониж. детонационной способностью, однако обладают хорошей сыпучестью и низкой чувствительностью к мех. воздействиям, что позволяет механизировать заряжание скважин и камер. Гранулированные А. наз. граммонитами, динамоны – гранулитами, аммоналы – граммоналами.

Произ-во порошкообразных А. включает три стадии: сушку исходных компонентов, их измельчение и смешение, патронировку и укупорку готовой продукции. Произ-во гранулированных А. проще, т. к. не требует тонкого измельчения компонентов. Иногда их готовят на месте применения, как, напр., игданит – смесь гранулированного

NH_4NO_3 с дизельным топливом А, содержащие более 30% тринитротолуола, м б приготовлены смешением расплава тринитротолуола с NH_4NO_3

Особая группа – водонаполненные А, содержащие насыщ водный р-р NH_4NO_3, к-рый превращает смесь в гель (*аквател* акваниты, ифзаниты, акванал) Вода вводится или в процессе заводского изготовления, или на месте применения

В зависимости от условий применения в горном деле А подразделяют на шесть классов А I класса используют только для открытых работ, II – для открытых и подземных (кроме шахт, опасных по газу и пыли) В угольных шахтах, а также в выработках, где возможно образование взрывоопасных газо- и пылевоздушных смесей, применяют *предохранительные взрывчатые вещества* III – VI классов, содержащие спец добавки – пламегасители, гл обр NaCl А используют также для снаряжения боеприпасов и военно-инженерных работ

А сравнительно малочувствительны к мех воздействиям и относительно безопасны при произ-ве, хранении и применении Однако они обладают низкой водоустойчивостью, гигроскопичны, слеживаются

В Г Хотин

АММОНИЯ ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТ (кремнефторид аммония) $(NH_4)_2SiF_6$, бесцв кристаллы, выше $-234{,}6$ С устойчива модификация с кубич решеткой ($a = 0{,}838$ нм, $z = 4$, пространств группа $Fm3m$, плотн 2 0 г/см^3), ниже – с гексагональной ΔH^0 перехода 0,16 кДж/моль, C^0_p 277 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{обр}$ -2689 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ -2411 кДж/моль, S^0_{298} 284 Дж/(моль К) Разлагается выше 175 °С, давление разложения достигает атмосферного ок 320 °С, ур ние температурной зависимости давления разложения $\lg p$(Па) = 12,04–4170/T(532–592 К) Хорошо раств в воде (217,8 г/л при 26,7 °С и 369,3 г/л при 68,3 °С), с повышением в р-ре концентрации H_2SiF_6 или NH_4F р-римость падает В водном щелочном р-ре гидролизуется с большим выделением тепла. Р-цию

$$(NH_4)_2SiF_6 + 4NH_3 + (n + 2)H_2O \xrightarrow{pH_8} 6NH_4F + SiO_2\ nH_2O$$

с послед прокаливанием образующегося геля используют для произ-ва SiO_2 с высокой уд пов-стью («белой сажи») Получают А г взаимод H_2SiF_6 с NH_3 или при улавливании SiF_4 (содержащегося в отходящих газах суперфосфатных и др произ-в) р-ром NH_4F с послед кристаллизацией из р-ров А г – промежут продукт в произ-ве NH_4HF_2, NH_4F, CaF_2, $NaHF_2$ и др фторидов, компонент р-ров для травления стекла

Э Г Раков

АММОНИЯ ГИДРОКАРБОНАТ, см *Аммония карбонат*

АММОНИЯ КАРБОНАТ $(NH_4)_2CO_3$, бесцв кристаллы, решетка кубическая, $\Delta H^0_{обр}$ -942 8 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ $-687{,}1$ кДж/моль, S^0_{298} 170 Дж/(моль К) Неустойчив, уже ок 20 °С разлагается с образованием NH_3 и гидрокарбоната Получают взаимод газообразных NH_3, CO_2 и паров воды, взятых в стехиометрич кол-вах, при быстром охлаждении и конденсации продуктов р-ции, пропусканием CO_2 через водные р-ры NH_3 Применяют для получения др солей аммония, как ускоритель ферментации в произ-ве вина, компонент огнетушащих составов, реагент при очистке пром газов от H_2S и сераорг соединений

Гидрокарбонат NH_4HCO_3 – бесцв кристаллы, решетка ромбическая ($a = 0{,}876$ нм, $b = 0{,}1079$ нм, $c = 0\,729$ нм $z = 8$, пространств группа $Pnaa$) d^{20}_4 1,586, $\Delta H^0_{обр}$ -849 9 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ $-666{,}5$ кДж/моль, S^0_{298} 119 7 Дж/(моль К) Начинает разлагаться с выделением CO_2 уже ок 20 °С, давление разложения (кПа) 7,859 (25 4 °С), 37 03 (45 °С), 108,56 (59,3 °С) Р-римость в воде (г в 100 г) 11 9 (0 °С) 21 (20 °С), 27 (30 °С), 36,6 (40 °С) выше 40 °С в водных р рах разлагается Получают при пропускании CO_2 через водные р-ры $(NH_4)_2CO_3$ Применяют для получения др солей аммония, в производстве красителей, как компонент огнетушащих составов, при выпечке хлеба и коидитерских изделий в качестве разрыхлителя теста

В водных р-рах CO_2 и NH_3 образуется также сескви карбонат $(NH_4)_2CO_3\ 2NH_4HCO_3\ H_2O$

С А Крашенинников

АММОНИЯ НИТРАТ (аммиачная селитра) NH_4NO_3, бесцв гигроскопичные кристаллы, т пл 169,6 °С, т кип 235 °С Сведения о кристаллич модификациях приведены в таблице ΔH^0 полиморфных переходов IV⇄III 1,7 кДж/моль, III⇄II 1,3 кДж/моль При переходах II → III, IV → III и IV → V объем элементарной ячейки увеличивается

СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ NH_4NO_3

Модификация	Кристаллич решетка	Область существования °С	Параметры решетки нм		
			a	*b*	*c*
I	Кубич	125 8 – 169 6	0 441	—	—
II	Тетрагон	84 2 – 125 8	0 576	—	0 502
III	Ромбич	32 2 – 84 2	0 718	0 771	0 583
IV	Ромбич	от 32 2 до –16 9	0 494	0 544	0 575
V	Тетрагон	Ниже –16 9	0 572	—	1 600

Для модификации IV плотн 1,725 г/см^3, C^0_p 139,4 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{пл}$ 5,86 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ $-365{,}7$ кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ -184 кДж/моль, S^0_{298} 151,1 Дж/(моль К) Для жидкого А н плотн 1,436 г/см^3 (170 °С), 1,414 г/см^3 (220 °С), η 5,71 мПа с (170 °С), 3,23 мПа с (220 °С), γ 98,8 мН/м^2 (179 °С), 98,4 мН/м^2 (187 °С), ρ 2,5 Ом см (175 °С) Ур-ния температурной зависимости давления пара $\lg p$ (мм рт ст) = 10,708 – 4670/T (349–438 К), $\lg p$ (мм рт ст) = 9,981 – – 4360/T (373–513 К) Р-римость А н (г в 100 г р-рителя) в воде 119 (0 °С), 212 (25 °С), 346 (50 °С), жидком NH_3 391 (25 °С) Раств также в метаноле, этаноле, пиридине При 200–270 °С разлагается $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O + 36{,}8$ кДж/моль Выше 270 °С или при воздействии удара может разлагаться со взрывом

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2 + 0{,}5O_2 + 2H_2O + 112{,}6\ кДж/моль$$

А н обычно получают нейтрализацией 60%-ной HNO_3 газообразным NH_3 с использованием теплоты р-ции (145 кДж/моль) для упаривания р-ра NH_4NO_3 Образующийся А н гранулируют Для получения прочных гранул, обеспечивающих возможность бестарных перевозок, и повышения срока хранения в А н вводят $(NH_4)_2SO_4$, $Mg(NO_3)_2$ или смесь $(NH_4)_2SO_4$ с $NH_4H_2PO_4$ (обычно не более 0,5% по массе) Мощность агрегатов по произ-ву А н до 450–520 тыс т/год

А н – азотное удобрение Его применяют также в произ-ве ВВ (напр, аммонитов, гранулитов), как реагент для растворения циркониевых оболочек твэлов при регенерации облученного ядерного топлива. Мировое произ-во 14 млн т/год в пересчете на азот (1980)

А н впервые был получен И Р Глаубером в 1659

Лит Технология аммиачной селитры под ред В М Олевского М 1978 Олевский В М Ферд М Л «Ж Всес хим о ва им Д И Менделеева» 1983 т 28 № 4 с 27 39

В М Олевский

АММОНИЯ ПЕРОКСОДИСУЛЬФАТ (персульфат аммония) $(NH_4)_2S_2O_8$, бесцв кристаллы с моноклинной решеткой ($a = 1{,}031$ нм, $b = 0{,}800$ нм, $c = 0{,}945$ нм, $\beta = 102{,}28°$, $z = 4$, пространств группа $P2_1/c$), плотн 1 98 г/см^3, $\Delta H^0_{обр}$ -1648 5 кДж/моль Р римость в воде (г в 100 г) 58,7 (0 °С), 83,5 (25 °С), 127,8 (60 °С) Сильный окислитель Сухой и чистый А п может храниться неограниченно долго, в присут воды разлагается с выделением O_2 и O_3 При нагр до 120 С превращ в пиросульфат $(NH_4)_2S_2O_7$ В водных р-рах восстанавливается до гидросульфата, причем скорость процесса уменьшается при разбавлении р ра и добавлении сульфатов металлов Получают А п электролизом насыщ р-ра $(NH_4)_2SO_4$ в серной к-те $(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2S_2O_8 + H_2$ Используют его как инициатор полимеризации винильных соед, отбеливающее и дезинфицирующее ср-во, для ослабления плотных фото-

графич. иегативов, фотометрич. и титриметрич. определения переходных металлов, напр. Mn и Cr. *П.М. Чукуров.*

АММО́НИЯ ПЕРХЛОРА́Т NH_4ClO_4, бесцв. кристаллы; ниже 238 °С устойчива ромбич. модификация ($a = 0{,}9225$ нм, $b = 0{,}5815$ нм, $c = 0{,}7456$ нм, $z = 4$, пространств. группа *Pnma*); плотн. 1,952 г/см³; C_p^0 128,1 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −295,2 кДж/моль; выше 238 °С устойчива кубич. форма ($a = 0{,}763$ нм, пространств. группа *Fm3m*), плотн. 1,732 г/см³ при 270 °С; ΔH^0 полиморфного перехода 9 кДж/моль. С повышением давления т-ра перехода растет, достигая 300 °С при 0,4 ГПа. Р-римость А.п. при 25 °С (г в 100 г р-рителя): в воде – 24,92; метаноле – 6,85; этаноле – 1,90; ацетоне – 2,26. А.п. раств. в расплаве $LiClO_4$, эвтектика $NH_4ClO_4 - LiClO_4$ имеет т. пл. 182 °С и содержит 32,6% А.п.

Выше 150 °С А.п. заметно разлагается (*см. ур-ния ниже*), выше 250 °С он также возгоняется с диссоциацией на NH_3 и $HClO_4$ (при 270 °С давление диссоциации ~ 13 Па). В интервале 150–300 °С изотермич. разложение А.п. идет автокаталитически и практически прекращается после распада ок. 30% в-ва. Остаток по составу и св-вам практически не отличается от исходного А.п., но имеет цеолитоподобную структуру. Способность вновь подвергаться такому распаду возвращается к остатку после обработки его парами в-в, растворяющих А.п., или после перекристаллизации. Распад А.п. выше 300 °С идет до конца и не автокаталитически. Кубич. модификация немного стабильнее ромбической, поэтому в области т-р фазового перехода (235–250 °С) скорость распада уменьшается с ростом т-ры. Обработка А.п. парами $HClO_4$ ускоряет разложение, парами NH_3 – замедляет. Состав продуктов распада приближенно м.б. выражен ур-ниями:

$$4NH_4ClO_4 \rightarrow 2Cl_2 + 2N_2O + 3O_2 + 8H_2O \quad \text{(ниже 300 °С)}$$

$$2NH_4ClO_4 \rightarrow Cl_2 + 2NO + O_2 + 4H_2O \quad \text{(выше 300 °С)}$$

В пром-сти А.п. получают обменной р-цией $NaClO_4$ с NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ или $(NH_4)_2CO_3$, а также взаимод. водных р-ров $HClO_4$ с NH_3. Применяют А.п. как окислитель твердых ракетных топлив и смесевых ВВ.

А.п. взрывоопасен, чувствителен к удару, трению, огню. Объем произ-ва в США 50 тыс. т/год (1969).

Лит.: Механизм, кинетика и катализ термического разложения и горения перхлората аммония, пер. с англ., Новосиб., 1970.

АММО́НИЯ СУЛЬФА́Т $(NH_4)_2SO_4$, бесцв. кристаллы с орторомбич. решеткой ($a = 0{,}7782$ нм, $b = 5993$ нм, $c = 1{,}0636$ нм, $z = 4$, пространств. группа *Pnma*); плотн. 1,766 г/см³; C_p^0 187,4 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −1180,26 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ −901,35 кДж/моль; S^0_{298} 220,1 Дж/(моль·К). Выше 100 °С разлагается с выделением NH_3 и образованием сначала NH_4HSO_4, а затем $(NH_4)_2S_2O_7$ и сульфаниловой к-ты. Р-римость в воде (г в 100 г): 70,5 (0 °С), 76,4 (25 °С), 101,7 (100 °С). Окисляется до N_2 под действием сильных окислителей, напр. $KMnO_4$. Образует двойные соли с сульфатами др. металлов, напр. Al, Fe. А.с. получают: поглощением серной к-той NH_3, содержащегося в коксовом газе (осн. метод); нейтрализацией H_2SO_4 синтетич. NH_3; взаимод. $CaSO_4$ или Na_2SO_4 с $(NH_4)_2CO_3$ или смесью NH_3 с CO_2; как побочный продукт в произ-ве капролактама, при очистке топочных газов от SO_2 р-рами NH_3. А.с. в осн. используют как удобрение. Его также применяют как компонент осадительной ванны при формовании вискозного волокна, в кач-ве добавки к стекольной шихте (для улучшения ее плавкости).

При нагр. А.с. до 147 °С получают гидросульфат NH_4HSO_4 – бесцв. кристаллы с моноклинной решеткой (эта модификация устойчива выше −3,5 °С; $a = 2{,}4701$ им, $b = 0{,}4501$ нм, $c = 1{,}4829$ нм, $\beta = 90°$, $z = 16$, пространств. группа $P2_1/a$); т. пл. 146,7 °С; плотн. 1,78 г/см³; $\Delta H^0_{обр}$ −1025,5 кДж/моль. Выше 147 °С разлагается с образованием NH_3 и $(NH_4)_2S_2O_7$. Раств. в воде. *П.М. Чукуров.*

АММО́НИЯ ТИОЦИА́НАТ (роданид аммония) NH_4NCS, бесцв. гигроскопичные кристаллы. До 92 °С устойчива модификация с моноклинной решеткой, выше 92 °С – с ромбической. Т. пл. 149,6 °С, выше 140 °С частично превращ. в $(NH_2)_2CS$, выше 170 °С разлагается; плотн. 1,3057 г/см³; $\Delta H^0_{обр}$ −82,0 кДж/моль. Раств. в воде (54,9% при 0 °С, 61,9% при 20 °С) с большим поглощением тепла, в жидком NH_3, спирте и ацетоне; при −25,2 °С образует гидрат $NH_4NCS \cdot 5{,}851H_2O$, в атмосфере NH_3 – аммиакаты $NH_4NCS \cdot nNH_3$ ($n = 1 - 8$). Получают А.т. взаимод. NH_3 с CS_2 и при улавливании цианистых соед., содержащихся в коксовом газе, р-рами полисульфида аммония с послед. выделением и очисткой. А.т.–реагент для аппретирования и печатания тканей, разделения Zr и Hf, травления железа и стали; компонент электролитов в гальванопластике, проявителей в фотографии, охлаждающих р-ров; реактив для роданометрич. и меркуриметрич. анализов галогенов и цианидов, гравиметрич. определения Cu^{2+}, Zn^{2+} и Cd^{2+}, фотоколориметрич. определения Fe, Co, Mo и др. Его используют также для получения др. тиоцианатов. Комплексные соед., образуемые А.т., напр. соль Рейнеке $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot H_2O$, используют для качеств. определения ряда катионов элементов I–III и VIII групп.

А.т. слабо токсичен. $ЛД_{50}$ 720 мг/кг (мыши, перорально). У человека раздражает кожу, вызывает ксантопсию (видение предметов в желтом цвете); при длит. воздействии угнетает щитовидную железу, поражает почки. Р-ры А.т. корродируют Cu, Fe и нек-рые хромоникелевые сплавы; практически не действуют на Al.

Лит.: Химия псевдогалогенидов, пер. с нем., К., 1981. *С.К. Смирнов.*

АММО́НИЯ ФОСФА́ТЫ. Дигидроортофосфат (моноаммонийфосфат) $NH_4H_2PO_4$ – бесцв. кристаллы (см. табл.) с тетрагон. решеткой ($a = 0{,}750$ нм, $c = 0{,}755$ нм); $\Delta H^0_{пл}$ 35,6 кДж/моль; S^0_{298} 152 Дж/(моль·К); разлагается с выделением NH_3; давление разложения (Па): 8,0 (125,1 °С), 36,0 (144,9 °С), 1340 (170,0 °С); η насыщ. р-ра 0,857 мПа·с (20 °С).

СВОЙСТВА ФОСФАТОВ АММОНИЯ

Показатель	$NH_4H_2PO_4$	$(NH_4)_2HPO_4$	$(NH_4)_3PO_4$
Т. пл., °С	192,0 (с разл.)	—	—
Плотн., г/см³	1,803	1,619	—
n_D^{20}	1,479	1,53	—
C_p, Дж/(моль·К)	142,0	182,13	230,1
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	−1445,0	−1565,7	−1671,0
Р-римость в 100 г воды (25 °С), г	40,0	69,5	17,7
pH 0,1 М р-ра	4,4	8,0	9,4
Содержание азота, %	12,2	21,2	21,2
Содержание P_2O_5, %	61,8	53,8	47,6

Гидроортофосфат (диаммонийфосфат) $(NH_4)_2HPO_4$ – бесцв. кристаллы с моноклинной решеткой ($a = 1{,}0735$ нм, $b = 0{,}6689$ нм, $c = 0{,}8000$ нм, $\beta = 109{,}72$ °С); разлагается с выделением NH_3, давление разложения (Па): 26,7 (50 °С), 146,8 (70 °С), 760 (90 °С).

Ортофосфат (триаммонийфосфат) $(NH_4)_3PO_4$ – бесцв. твердое в-во; при 30–40 °С разлагается с выделением NH_3. Практич. применения не имеет.

А.ф. входят в состав удобрений [$NH_4H_2PO_4$ – осн. компонент аммофоса, $(NH_4)_2HPO_4$ – диаммофоса], флюсов при пайке олова, бронзы, меди, цинка. Кристаллич. $NH_4H_2PO_4$ – пьезо- и сегнетоэлектрик; $(NH_4)_2HPO_4$ – антипирен для древесины, бумаги, тканей; его применяют также для приготовления пищ. дрожжей и фосфатирования металлов.

Мировое произ-во моно- и диаммонийфосфатов 9,4 млн. т/год (без СССР; в пересчете на P_2O_5; 1981).

Лит. см. при ст. *Аммофос.* *А.А. Бродский.*

АММО́НИЯ ФТОРИ́Д NH_4F, бесцв. кристаллы с гексагон. решеткой типа вюрцита ($a = 0{,}4439$ нм, $c = 0{,}7165$ нм, $z = 2$, пространств. группа $P6mc$); т. разл. 167 °С (до NH_3 и NH_4HF_2); плотн. 1,002 г/см³; C_p^0 65,27 Дж/(моль·К);

$\Delta H^0_{обр}$ –465,9 кДж/моль; S^0_{298} 71,96 Дж/(моль·К); раств. в воде (45,38% при 25 °С), при –27,4 °С образует моногидрат, ниже 0 °С – твердые р-ры со льдом; при нагр. водных р-ров разлагается с выделением NH_3; плохо раств. в орг. р-рителях, очень хорошо – в жидком HF. С NH_4HF_2 образует эвтектику (т. пл. 109,3 °С), с мн. элементами, оксидами и солями – фторо- или оксофторометаллаты аммония. Получают взаимод. газообразных NH_3 и HF или их водных р-ров, а также по р-ции:

$$(NH_4)_2SiF_6 + 4NH_4OH + nH_2O \rightarrow 6NH_4F + SiO_2 \cdot (n-2)H_2O$$

А. ф. – фторирующий агент в произ-ве LiF, BeF_2, AlF_3 и др.; при получении HF через $NaHF_2$; компонент р-ров для очистки котлов и труб от накипи, флюоритовых концентратов – от кварца и кальцита, компонент составов для травления полупроводников, стекла и нек-рых металлов, для гидротермального выращивания монокристаллов кварца и аметиста. А. ф. токсичен, ПДК 0,5 мг/м³ (в пересчете на HF).

Гидродифторид аммония NH_4HF_2 – бесцв. слабогигроскопичные кристаллы с ромбич. решеткой (a = = 0,840 нм, b = 0,816 нм, c = 0,367 нм, z = 4, пространств. группа *Pman*); т. пл. 126,45 °С, т. кип. ок. 238 °С (с разл.); плотн. 1,505 г/см³ (20 °С); C^0_p 106,6 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 19,1 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ ок. 188 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ –804 кДж/моль; S^0_{298} 115,51 Дж/(моль·К); раств. в воде (41,5% при 25 °С) и жидком HF, не раств. в этаноле и ацетоне. Получают гидродифторид взаимод. газообразных HF и NH_3 или их водных р-ров; техн. смесь NH_4HF_2 с NH_4F (ок. 25%) – выпариванием водных р-ров NH_4F. Используют аналогично NH_4F и, кроме того, как электролит при получении NF_3.

Известны также тригидротетрафторид аммония $NH_4H_3F_4$ (т. пл. 23,4 °С) и пентагидрогексофторид $NH_4H_5F_6$ (т. пл. –7,8 °С), разлагающиеся выше 20 °С до NH_4HF_2 и HF.

Лит.: Раков Э. Г., Мельниченко Е. И., «Успехи химии», 1984, т. 53, в. 9, с. 1463–92. *Э. Г. Раков.*

АММО́НИЯ ХЛОРИ́Д (нашатырь) NH_4Cl, бесцв. слабо гигроскопичные кристаллы. Ниже 184,3 °С устойчива модификация с кубич. решеткой (a = 0,38758 нм, z = 1, пространств. группа *Pm3m*); т. возг. 337,6 °С (с разл.); d^{20}_4 1,526; в интервале 273–457К $C^0_p = 9{,}80 + 0{,}0368T$ Дж/(моль·К), при 457–523К $C^0_p = 5{,}0 + 0{,}0340T$; $\Delta H^0_{обр}$ –314,2 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ –203,1 кДж/моль; S^0_{298} 94,62 Дж/(моль·К); давление разложения (кПа): 6,5934 (250 °С), 101,232 (338 °С; NH_4Cl при этой т-ре полностью распадается на NH_3 и HCl); раств. в воде (37,2 г в 100 г при 20 °С, 74,3 г – при 100 °С) и жидком NH_3; т-ра кипения насыщенного при 100 °С р-ра 116 °С. Водные р-ры имеют кислую р-цию.

А. х. – побочный продукт содового произ-ва; его выделяют упариванием маточного р-ра, остающегося после отделения твердого $NaHCO_3$, или высаливанием с помощью NaCl. Получают также взаимод. NH_3 и HCl, пропускаемых через водный р-р NH_4Cl. Применяют А. х. при изготовлении сухих батарей, гальванич. элементов, при пайке и лужении стальных изделий с флюсом ($ZnCl_2$), как дымообразующее ср-во, лек. ср-во при отеках сердечного происхождения и для усиления действия нек-рых диуретиков, в кач-ве азотного удобрения (ограниченно из-за присутствия ионов Cl^- и относительно низкого содержания азота). *С. А. Крашенинников.*

АММОНО́ЛИЗ (от новолат. ammonia – *аммиак* и греч. lysis – разложение, распад), обменная р-ция между в-вом и аммиаком, напр.:

$$RCOHal + 2NH_3 \rightarrow RCONH_2 + NH_4Hal$$
$$RHal + 2NH_3 \rightarrow RNH_2 + NH_4Hal$$

Протекает по механизму нуклеоф. замещения. См., напр., *Гофмана реакции, Бухерера реакции.*

АММОФО́С, высококонцентрир. гранулированное азотно-фосфорное удобрение. Состоит из $NH_4H_2PO_4$ (не менее 80%), $(NH_4)_2HPO_4$ (ок. 5%) и примесей – $(NH_4)_2SO_4$, фосфатов Mg, Fe, Al и др. Принципиальная схема произ-ва: взаимод. H_3PO_4 с NH_4, концентрирование полученной аммофосной пульпы, гранулирование продукта, сушка гранул. В зависимости от вида сырья, из к-рого производят H_3PO_4 (апатит, фосфориты), содержание питательных в-в в А. составляет: 10–12% азота, 42–52% усвояемого P_2O_5, в т. ч. 34–48% водорастворимого. Влажность готового продукта не более 1%, кол-во в нем гранул размерами 1–4 мм – не меиее 90%. А. обладает наилучшими из всех выпускаемых фосфорсодержащих удобрений физ.-мех. св-вами. Поэтому он служит оптим. компонентом сухих тукосмесей, а также входит в состав мн. сложных и сложносмешанных удобрений. А. – универсальное удобрение для всех с.-х. культур на любых почвах при разл. способах внесения; лучше усваивается растениями, чем суперфосфат. См. также *Аммония фосфаты.*

Лит.: Доходова А. Н., Кармышов В. Ф., Сидорина Л. В., Производство и применение аммофоса, М., 1977; Леонова Т. М., Тихонова Р. А., «Химическая промышленность за рубежом», 1980, в. 4 (208), с. 38–54; Борисов В. М., Ажикина Ю. В., Гальцев А. В., Физико-химические основы получения сложных фосфорсодержащих удобрений, М., 1983. *В. Ф. Кармышов.*

АМОРТИЗА́ТОРНЫЕ ЖИ́ДКОСТИ, рабочие тела в разл. амортизаторах, предназначенных для гашения колебаний, возникающих при движении по дорогам автомобилей, тракторов и др. машин, а также летат. аппаратов при посадке. А. ж. подвергаются значительным мех. и термич. воздействиям. Поэтому они должны иметь вязкость от 12 (при 50 °С) до 6500 мм²/с (при –40 °С); сильно не разжижаться и не терять текучести соотв. при высоких и низких т-рах; обладать возможно более низкой т-рой застывания (не выше –55 °С) и высокой т-рой кипения (не ниже 250 °С); при хранении и эксплуатации в широком диапазоне т-р (от –50 до 300 °С) и давлений (10–15 МПа) не должны расслаиваться, вспениваться, интенсивно испаряться, образовывать осадки, смолистые отложения. Кроме того, А. ж. должны обладать хорошими противоизносными св-вами, не вызывать коррозию металлов и не разрушать др. конструкц. материалы, напр. резины.

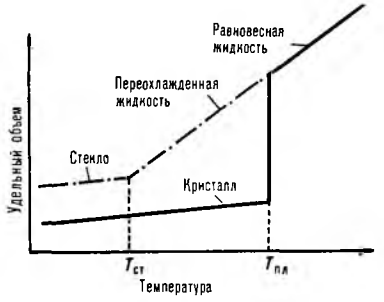
Большинство А. ж. – дистиллятные *нефтяные масла* (преим. веретенные, турбинные, трансформаторные или их смеси). Для приготовления А. ж. используют также *синтетические масла*, в осн. диметилсилоксаны. С целью улучшения эксплуатац. св-в А. ж. в масла вводят разл. присадки: антиокислительные (напр., *n*-гидроксидифениламин, 2,6-*дитрет*-бутил-4-метилфенол), антикоррозионные (напр., сульфиды алкилфеиолов, эфиры тиофосфорных к-т, алкенилянтарная к-та и ее производные и др.), вязкостные (полиизобутилен, полиметакрилаты, винипол, полиалкилстиролы и др.), противоизносные (трикрезилфосфат, триксиленилфосфат, алкилксантогенаты и т. п.), антипенные (напр., полиакилсилоксаны), депрессориые (напр., алкилнафталины, полиметакрилаты), многофункциональные (напр., диалкилдитиофосфаты Zn и Ba, диалкилфенилдитиофосфат Zn) и др.

Лит.: Моторные и реактивные масла и жидкости, под ред. К. К. Папок и Е. Г. Семенидо, 4 изд, [М., 1964]; Папок К. К., Рагозин Н. А., Словарь по топливам, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям, 4 изд., М., 1975; Товарные нефтепродукты, свойства и применение. Справочник, 2 изд., М., 1978. *А. А. Братков.*

АМО́РФНОЕ СОСТОЯ́НИЕ (от греч. ámorphos – бесформенный), конденсированное состояние в-ва, главный признак к-рого – отсутствие атомной или молекулярной решетки, т. е. трехмерной периодичности структуры, характерной для *кристаллического состояния*. Аморфные тела изотропны, т. е. их св-ва (мех., оптич., электрич. и др.) не зависят от направления. А. с. обычно устанавливают, во-первых, по небольшому числу максимумов на дифракционной картине (как правило, 2–4) на фоне диффузного гало, для к-рых характерны большая полуширина и быстрое убывание интенсивности с ростом угла дифракции; во-вторых, по отсутствию в колебательном или электронном спектре рас-

щеплений полос, связанных с симметрией структуры (см. *Дифракционные методы, Молекулярные спектры*).

Расплавы всех в-в выше их т-ры плавления $T_{пл}$ находятся обычно в термодинамически равновесном состоянии, в к-ром любая термодинамич. ф-ция состояния (уд. объем, энтальпия, энтропия) однозначно определяется т-рой, давлением и др. параметрами. При $T_{пл}$ в-во переходит в равновесное твердое состояние – кристаллизуется (см. рис.). Од-



Температурные интервалы существования аморфного и кристаллического состояний в-ва: сплошная линия – равновесное состояние, штрихпунктирная – неравновесное.

нако в определенных условиях при т-рах ниже $T_{пл}$ м. б. получено неравновесное состояние переохлажденной жидкости, а при дальнейшем охлаждении ниже т-ры стеклования $T_{ст}$ – неравновесное твердое А. с. (см. *Стеклообразное состояние*). В этом состоянии в-во м. б. устойчиво в течение длит. времени; известны, напр., вулканич. стекла (обсидиан и др.), возраст к-рых исчисляется миллионами лет. Термодинамич. ф-ции стеклообразного А. с. определяются не только т-рой и давлением, но зависят также от предыстории образца (напр., скорости охлаждения). Физ. и хим. св-ва в-ва в стеклообразном А. с. обычно близки к св-вам кристаллич. модификации того же в-ва, одиако они могут существенно отличаться. Так, стеклообразный GeO_2 раств. в воде и р-рах щелочей, реагирует с фтористоводородной и соляной к-тами, тогда как α-модификация GeO_2 в воде практически не растворима, очень медленно раств. в р-рах щелочей при нагревании, не реагирует с указанными к-тами.

Переход из переохлажденного жидкого в стеклообразное А. с. происходит обычно в узком температурном интервале и сопровождается резким изменением св-в, в частности вязкости (на 10–15 порядков), температурного коэф. расширения (в 10–100 раз), модулей упругости (в 10–1000 раз), теплоемкости, плотности и др., чем формально напоминает фазовый переход II рода. Однако образование стеклообразного А. с. не сопровождается появлением зародышей новой фазы и физ. границы раздела фаз. $T_{ст}$ не является термодинамич. характеристикой в-ва и в зависимости от условий измерения может меняться на неск. десятков градусов. Это обусловлено тем, что в температурном интервале стеклования резко замедляется перестройка структуры ближнего порядка жидкости (структурная релаксация), т. е. кинетич. природой стеклования. Ниже $T_{ст}$ структурные превращения в в-ве прекращаются совсем (при конечном времени наблюдения), частицы (атомы, молекулы, фрагменты молекул) способны лишь к колебательным и мелкомасштабным вращат. движениям, трансляционная подвижность, характерная для жидкого состояния, теряется. Т. обр., различие в св-вах жидкого и твердого А. с. определяется характером теплового движения частиц.

Существуют в-ва, к-рые не удается получить в кристаллич. состоянии. К таким в-вам относятся статистич. сополимеры и атактич. полимеры, в макромолекулах к-рых последовательность мономерных звеньев нерегулярна в направлении оси цепи. Считается, что из-за отсутствия периодичности в строении макромолекул ни при каких условиях не может возникнуть трехмерная периодич. структура и, следовательно, эти в-ва существуют только в А. с. Вопрос о термодинамич. природе равновесного твердого А. с. пока остается открытым (см. *Третье начало термодинамики*). Ряд жесткоцепных полимеров с высокими $T_{ст}$ существует только в стеклообразном состоянии, т. к. при нагр. выше $T_{ст}$ они разлагаются.

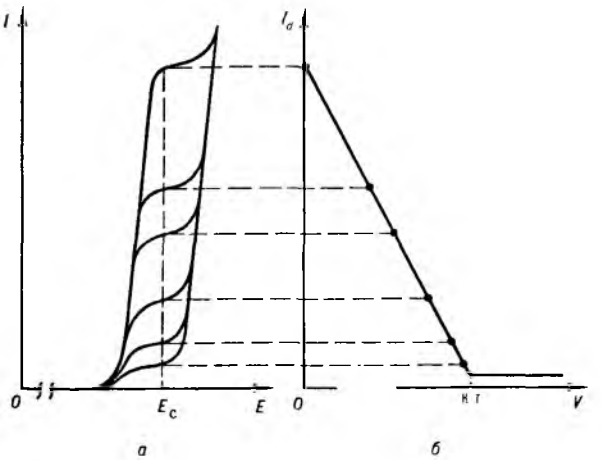
Попытки создания физ. моделей А. с. пока к успеху не привели.

Лит.: Тарасов В. В., Проблемы физики стекла, под ред. Г. М. Бартенева, 2 изд., М., 1979; Филлипс Дж., Физика стекла, в сб.: Физика за рубежом, М., 1983, с. 154–78; Zallen R., The physics of amorphous solid, N. Y., 1983.

Э. Ф. Олейник, Г. З. Пинскер.

АМПЕРОМЕТРИ́ЧЕСКОЕ ТИТРОВА́НИЕ, метод количеств. анализа, основанный на *вольтамперометрии* с линейной разверткой потенциала. Конечную точку титрования устанавливают по зависимости диффузионного тока I_d при постоянном потенциале E_c индикаторного электрода от объема V прибавленного титранта. Электрохимически активным в-вом, обусловливающим измеряемый диффузионный ток, м. б. определяемый компонент, титрант, продукт их взаимод. или в-во («индикатор»), дополнительно введенное в электролитич. ячейку. Выбор значения E_c производят по вольтамперограммам определяемого в-ва (см. рис.) и титранта. Титрантом служит р-р реагента – осадителя, окислителя, восстановителя или комплексообразующего в-ва, концентрация к-рого на неск. порядков превышает концентрацию определяемого в-ва, с к-рым он взаимодействует. Титрант прибавляют из микробюретки небольшими порциями, благодаря чему разбавлением исследуемого р-ра можно пренебречь.

Форма кривых титрования $I_d = f(V)$ зависит от того, какое в-во электроактивно до и после точки эквивалентности, но всегда эти кривые имеют по крайней мере две ветви, к-рые пересекаются в конечной точке (к. т.) титрования.



Вольтамперограммы (*а*) определяемого электроактивного в-ва и кривая его амперометрич. титрования (*б*).

Обычно эти ветви прямолинейны. На рис. в кач-ве примера приведена кривая титрования электроактивного в-ва неэлектроактивным реагентом. При последоват. титровании неск. в-в на кривой титрования имеется соответствующее число точек перегиба. Важное преимущество А. т. перед вольтамперометрией – возможность определять не только электроактивные в-ва, но и любые др. с применением электроактивных реагентов.

В кач-ве поляризующегося индикаторного электрода применяют ртутный электрод, но чаще твердые электроды из благородного металла (обычно платины) или углеродного материала (графита, стеклоуглерода и др.). В А. т. можно использовать два индикаторных электрода (без электрода сравнения), выполненных из одного и того же материала в виде пластин с одинаковыми относительно большими повстями (1 × 1 см). Этот вариант иногда неправильно наз. биамперометрич. титрованием. Электроды погружают в титруемый р-р, содержащий два электроактивных в-ва и индифферентный электролит. К электродам при-

кладывают напряжение ΔE, обеспечивающее электродные процессы одновременно на аноде и катоде двух разных в-в или сопряженных (окисленной и восстановленной) форм одного и того же в-ва. Величину ΔE выбирают так, чтобы ток соответствовал предельному для обоих процессов. Роль индикаторного играет тот электрод, на к-ром электродный процесс обусловлен в-вом, присутствующим в меньшей концентрации; второй электрод практически служит электродом сравнения. Иногда ΔE выбирают так, что оно мало и не соответствует предельному току электроактивных в-в; при этом ветви кривых титрования не прямолинейны, однако в к.т. ток цепи уменьшается до остаточного, или фонового, обусловленного, напр., примесями (этот вариант ранее называли «А.т. до мертвой точки»).

Ниж. границы определяемых содержаний в А.т. с одним индикаторным электродом 10^{-5} М, с двумя – 10^{-6} М. А.т. широко применяют для анализа орг. и неорг. в-в, определения р-римости осадков, устойчивости комплексных соед. и т.д.

Лит.: Соигина О. А., Захаров В. А., Амперометрическое титрование, 3 изд., М., 1979. *П. К. Агасян.*

АМФОТЕ́РНОСТЬ (от греч. amphóteros – и тот и другой), способность хим. соед. проявлять кислотные или основные св-ва в зависимости от природы второго компонента, участвующего в кислотно-основном взаимодействии. Одно и то же в-во, реагируя с сильной к-той, имеет тенденцию проявлять основные св-ва, а при р-ции с сильным основанием – кислотные. Так, при взаимод. $C_6H_5NH_2$ с HCl образуется катион $C_6H_5NH_3^+$, а при р-ции с KNH_2 – анион $C_6H_5NH^-$. Типичные амфотерные соединения – α-аминокислоты, нек-рые гидроксиды, напр. $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$; к амфотерным электролитам, или амфолитам, относятся соединения, способные присоединять или отщеплять протоны, превращаясь соотв. в катионы или анионы.

АМФОТЕ́РНЫЕ ИОНООБМЕ́ННЫЕ СМО́ЛЫ (полиамфолиты, биполярные ионообменные смолы), сетчатые полимеры, способные к обмену как анионов, так и катионов при контакте с р-рами электролитов. Кислотные и основные группы смол могут взаимод. между собой, образуя солевые связи. В ионном обмене участвуют группы, к-рые не соединены такими связями или образуют слабые солевые связи. Наиб. распространенные А. и. с., имеющие, как правило, макропористую структуру (см. *Макропористые ионообменные смолы*), – амино- или иминокарбоксильные, пиридинкарбоновые, аминофосфориокислотные.

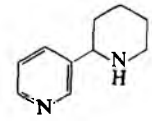
Осн. способ получения А. и. с. – полимераналогичные превращения, напр. карбоксилирование анионообменной смолы, содержащей первичные аминогруппы, Na-солью монохлоруксусной к-ты; хлорметилирование сополимера стирола с дивинилбензолом, послед. замена Cl на остаток диметилового эфира иминодиуксусной к-ты и омыление эфирных групп. Др. способы: сополимеризация или поликонденсация мономеров с противоположно заряженными ионогенными группами; полимеризация мономера, содержащего ионогенную группу, в трехмерной сетке сополимера, функц. группа к-рого несет заряд противоположного знака (напр., полимеризация акриловой к-ты на сильноосновном аниоките).

А. и. с. – твердые зернистые продукты. Размер зерен, имеющих обычно сферич. форму, – от 0,2 до 2,0 мм. Общая обменная емкость смол составляет 4,0–7,1 мг-экв/г, по анионообменным группам – 1,0–1,9 мг-экв/г. С переходными металлами А. и. с. образуют хелаты. Этим обусловлена их высокая избирательность по отношению к сорбируемым ионам и молекулам (см. также *Селективные ионообменные смолы*). Важное достоинство нек-рых А. и. с. – возможность их регенерации при определенных условиях промывкой водой (при этом гидролизуются ионогенные группы), тогда как для регенерации анионо- и катионообменных смол необходимы р-ры к-т и щелочей.

А. и. с. применяют для извлечения и разделения тяжелых, цветных и редких металлов в гидрометаллургии, для разделения смесей сильных и слабых электролитов, в-в с разл. изоэлектрич. точками, рацематов. При помощи А. и. с. выделяют примеси неорг. в-в из р-ров биол. препаратов, неустойчивых в кислых и щелочных средах, и др. Выпускают эти смолы в промышленно развитых странах небольшими партиями.

Лит.: Салдадзе К. М., Копылова В. Д., Комплексообразующие иониты (комплекситы), М., 1980; Селективные иониты. Каталог, Черкассы, 1981; Херинг Р., Хелатообразующие ионообменники, пер. с нем., М., 1971.
А. Б. Пашков.

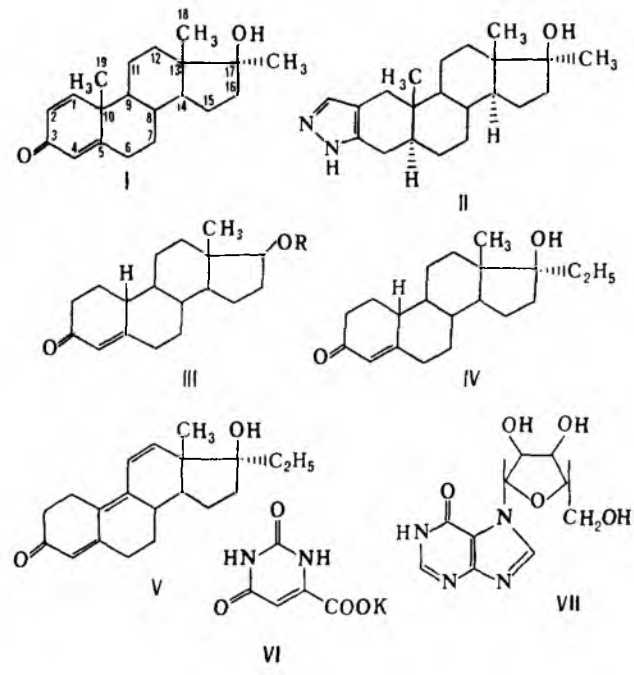
АНАБАЗИ́Н (α-пиперидил-β-пиридин), алкалоид, содержащийся в ежовнике безлистном (Anabasis aphylla L.) и в табаке (Nicotiana tabacum) наряду со своим изомером – никотином. Бесцв. вязкая жидкость, желтеющая на воздухе и на свету; т. кип. 276 °С, 104–105 °С/2 мм рт. ст.; d_{20}^{20} 1,0455; n_D^{20} 1,5430; $[\alpha]_D^{20}$ −82,20°. Легко раств. в воде и орг. р-рителях. Образует соли, напр. дипикрат (т. пл. 200–205 °С). С HNO_2 дает N-нитрозамин, с бензоилхлоридом – N-бензоиланабазин, с алкилирующими агентами – N-алкиланабазины. В пром-сти А. выделяют из ежовника безлистного. А. – ганглионарный яд, по действию на организм подобен никотину; $ЛД_{50}$ 10,2 мг/кг (мыши, внутрибрюшинно). В малых дозах возбуждает центр. нервную систему, усиливает дыхание, повышает артериальное давление. Легко всасывается через кожу и может вызвать отравление. Гидрохлорид А. – лек. ср-во, облегчающее отвыкание от куреиия. Ранее т. наз. анабазин-сульфат (смесь сульфатов разл. алкалоидов, содержащая 35–40% А.) использовался как инсектицид, а также для лечения вшивости и стригущего лишая у животных, но из-за высокой токсичности снят с произ-ва.



Лит.: Орехов А. П., Химия алкалоидов, 2 изд., М., 1955; Насиров С. Х., Хазбиевич И. С., Фармакология алкалоидов Anabasis aphylla L. и клиническое применение анабазина гидрохлорида, Ташк., 1982; Marion L., в кн.: Alkaloids, v. 1, N. Y., 1950, p. 167–271. *С. Ф. Арипова.*

АНАБОЛИЗМ, см. *Обмен веществ.*

АНАБОЛИ́ЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА (анаболики) (от греч. anabolḗ – подъем), лек. синтетич. препараты, стимулирующие синтез белка в организме и кальцификацию костной ткани. Действие А. в. проявляется, в частности, в увеличении массы скелетной мускулатуры. При этом в связи с уси-



леннем образования белков протоплазмы и торможеиием их разрушения наблюдается задержка в организме азота (положит. азотистый баланс). Одиовременно задерживается вода, а также Na, Cl, K, Ca, S, P и др. элементы, необходимые для биосинтеза протоплазмы. В организме человека такое же действие, как А. в., осуществляют тестостерон (см. *Андрогены*), *соматотропин*, *инсулин* и нек-рые др. гормоны.

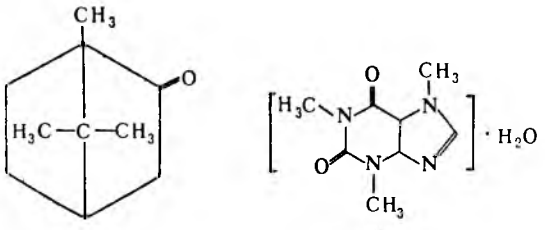
Различают стероидиые и нестероидные А. в. Первые относятся к производным тестостерона. Важнейшие из них: метандростенолон, или дианабол (ф-ла I), станозолол, или винстрол (II), дураболин, или феноболин [III,R = = C(O)CH$_2$CH$_2$Ph], ретаболил, или нандролон-деканоат [III,R = C(O)(CH$_2$)$_8$CH$_3$], силаболил [III,R = Si(CH$_3$)$_3$], нилевар, или норэтандролон (IV), трианабол (V). Важнейшие нестероидиые А. в.–оротат калия (VI) и инозин (VII), выпускаемый в СССР под назв. рибоксин.

А. в. применяют при лечеиии лиц, перенесших тяжелые травмы, операции, инфекц. заболевания и т. п. Стероидные препараты используют ограниченно, т. к. они оказывают также андрогениое действие (вызывают огрубление голоса, рост волос на лице и теле и т. п.). Начиная с 1960-х гг. анаболич. стероиды начали применять в животноводстве для увеличения нагула скота, особеино при откорме молодняка; привес при этом вырастает на 10–15% (прирост мясной продукции в странах «Общего рынка» в 1980 в результате применения таких препаратов составил 450 тыс. т).

Лит.: Пивницкий К. К., «Проблемы эндокринологии», 1974, т 20, № 4, с. 111–22; Зарубина А. А., в кн.: Лекарственные препараты, применяемые в эндокринологии, под ред. Н. Т. Старковой, М. И. Балаболкина, М., 1983, с 128–37; Melrose D. R., «Chemical and Industry», 1981, № 21, p. 766–70.

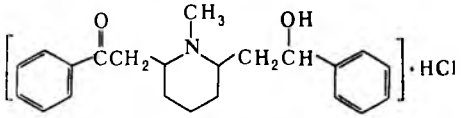
Р. А. Альтшулер, И. В. Торгов.

АНАЛЕПТИ́ЧЕСКИЕ СРЕ́ДСТВА (аналептики) (от греч. analēptikós – восстановительный, укрепляющий), стимулируют или восстанавливают ф-ции дыхат. и сосудодвигат. центров продолговатого мозга, а также сердца. Стимулирование дыхат. центра может осуществляться в результате повышения его чувствительностн к гуморальным (напр., CO_2) и др. раздражителям, прямого воздействия препарата иа дыхат. центр, прямого и рефлекторного действия, связанного с возбуждением чувствительных к никотину холинорецепторов, ганглиев вегетативного отдела нервной системы, мозгового слоя надпочечников. А. с., возбуждающие сосудодвигат. центр, увеличивают периферич. сопротивление сосудов и повышают системное артериальное давление. А. с. могут также ослаблять нек-рые формы центр. торможения. В головном мозге под их влиянием увеличивается потребление O_2 и повышается содержание норадреналина.

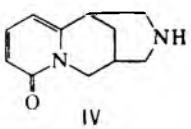


I

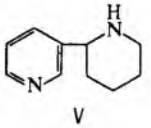
II



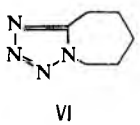
III



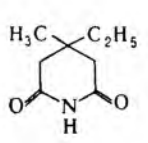
IV



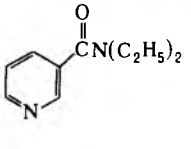
V



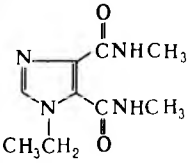
VI



VII



VIII



IX

Прямого влияния на сердце А. с., за исключением *камфоры* (см. ф-лу I) и *кофеина* (II), не оказывают. Камфора, наряду с рефлекторным влиянием на дыхат. и сосудодвигат. центры, оказывает непосредств. действие на сердечную мышцу, усиливая в ней обменные процессы и повышая ее чувствительность к симпатич. стимуляции.

Рефлекторно действующие А. с.–лобелин (III), цитизин (IV), аиабазин (V) («дыхательные» А. с.); напоминают действие никотина. Эти же в-ва используют в кач-ве лек. ср-в для отвыкания от курения; действие их связано, по-видимому, с конкурентными взаимоотношениями в области тех же рецепторов и биохим. субстратов, с к-рыми взаимод. в организме никотин.

А. с. относятся к производным тетразола, напр. коразол (VI), глутаримида, напр. бемегрид (VII), алкилированных амидов к-т, напр. кордиамин (VIII), этимизол (IX), бициклич. кетонов (камфора). Ряд А. с.–алкалоиды (кофеин, ритизин, лобелин, анабазин).

Лит.: Нейрофармакология процессов центрального регулирования, под ред. А. В. Вальдмана, Л., 1969.

Г. Я. Шварц.

АНАЛИТИ́ЧЕСКАЯ ХИ́МИЯ, наука об определении хим. состава в-в и, в нек-рой степени, хим. строения соединений. А. х. развивает общие теоретич. основы хим. анализа, разрабатывает методы определения компонентов изучаемого образца, решает задачи анализа конкретных объектов.

Осн. цель А. х.–обеспечить в зависимости от поставленной задачи точность, высокую чувствительность, экспрессность и (или) избирательность анализа. Разрабатываются методы, позволяющие анализировать микрообъекты (см. *Микрохимический анализ*), проводить *локальный анализ* (в точке, на пов-сти и т. д.), анализ без разрушения образца (см. *Неразрушающий анализ*), на расстоянии от него (дистанционный анализ), непрерывный анализ (напр., в потоке), а также устанавливать, в виде какого хим. соед. и в составе какой фазы существует в образце определяемый компонент (*фазовый анализ*). Важные тенденции развития А. х.–автоматизация анализов, особенно при контроле технол. процессов (см. *Автоматизированный анализ*), и математизация, в частности широкое использование ЭВМ.

Структура. Можно выделить три крупных направления А. х.: общие теоретич. основы; разработка методов анализа; А. х. отдельных объектов. В зависимости от цели анализа различают *качественный анализ* и *количественный анализ*. Задача первого – обнаружение и идентификация компонентов анализируемого образца, второго – определение их концентраций или масс. В зависимости от того, какие именно компоненты нужно обнаружить или определить, различают *изотопный анализ*, *элементный анализ*, структурно-групповой (в т. ч. функциональный анализ), *молекулярный анализ*, фазовый анализ. По природе анализируемого объекта различают анализ неорг. и орг. веществ.

В теоретич. основах А. х. существенное место занимает *метрология химического анализа*, в т. ч. статистич. обработка результатов. Теория А. х. включает также учение об отборе и подготовке аналитических проб, о составлении схемы анализа и выборе методов, принципах и путях автоматизации анализа, применения ЭВМ, а также основы народнохозяйств. использования результатов хим. анализа. Особенность А. х.–изучение не общих, а индивидуальных, специфич. св-в и характеристик объектов, что обеспечивает избирательность мн. аналит. методов. Благодаря тесным связям с достижениями физики, математики, биологии и разл. областей техники (это особенно касается методов анализа) А. х. превращ. в дисциплину на стыке наук.

В А.х. различают методы разделения, определения (обнаружения) и гибридные, сочетающие методы первых двух групп. Методы определения подразделяют на *химические методы анализа* (гравиметрич. анализ, титриметрия), *физико-химические методы анализа* (напр., электрохим., фотометрич., кинетич.), *физические методы анализа* (спектральные, ядерно-физ. и др.) и *биологические методы анализа*. Иногда методы определеиия делят на химические, основанные на хим. р-циях, физические, базирующиеся на физ. явлениях, и биологические, использующие отклик организмов на изменения в окружающей среде.

Практически все методы определения осиованы на зависимости к.-л. доступных измерению свойств в-в от их состава. Поэтому важное направление А.х.–отыскание и изучение таких зависимостей с целью использования их для решения аналит. задач. При этом почти всегда необходимо найти ур-ние связи между св-вом и составом, разработать способы регистрации св-ва (аналит. сигнала), устранить помехи со стороны др. компонентов, исключить мешающее влияние разл. факторов (напр., флуктуации т-ры). Величину аналит. сигнала переводят в едииицы, характеризующие кол-во или концентрацию компонентов. Измеряемыми свойствами могут быть, например, масса, объем, светопоглощение.

Большое внимание уделяется теории методов анализа. Теория хим. и частично физ.-хим. методов базируется на представлениях о нескольких осн. типах хим. р-ций, широко используемых в анализе (кислотно-основных, окислит.-восстановит., комплексообразования), и нескольких важных процессах (осаждения–растворения, экстракции). Внимание к этим вопросам обусловлено историей развития А.х. и практич. значимостью соответствующих методов. Поскольку, однако, доля хим. методов уменьшается, а доля физ.-хим. и физ. методов растет, большое значеиие приобретает совершенствование теории методов двух последних групп и интегрирование теоретич. аспектов отдельных методов в общей теории А.х.

История развития. Испытания материалов проводились еще в глубокой древности, напр. руды исследовали с целью установления их пригодности для плавки, разл. изделия–для определения содержаиия в них Au и Ag. Алхимики 14–16 вв. впервые применили взвешивание и выполнили огромный объем эксперим. работ по изучеиию св-в в-в, положив начало хим. методам анализа. В 16–17 вв. (период ятрохимии) появились новые хим. способы обнаружеиия в-в, основанные на р-циях в р-ре (напр., открытие иоиов Ag^+ по образованию осадка с ионами Cl^-). Родоиачальником иаучной А.х. считают Р. Бойля, к-рый ввел понятие «хим. анализ».

До 1-й пол. 19 в. А.х. была осн. разделом химии. В этот период были открыты мн. хим. элементы, выделены составные части нек-рых прир. в-в, установлены закоиы постоянства состава и кратных отношеиий, закон сохраиения массы. Т. Бергман разработал схему систематич. анализа, ввел H_2S как аналит. реагент, предложил методы анализа в пламени с получением перлов и т.д. В 19 в. систематич. качеств. анализ усовершеиствовали Г. Розе и К. Фрезениус. Этот же век ознамеиовался огромными успехами в развитии количеств. анализа. Был создан титриметрич. метод (Ф. Декруазиль, Ж. Гей-Люссак), значительно усовершеиствован гравиметрич. аиализ, разработаны методы анализа газов. Большое значение имело развитие методов элементного анализа орг. соединений (Ю. Либих). В кон. 19 в. сложилась теория А.х., в основу к-рой было положено учение о хим. равновесии в р-рах с участием ионов (гл. обр. В. Оствальд). К этому времени преобладающее место в А.х. заняли методы анализа ионов в водных р-рах.

В 20 в. разработаны методы микроанализа орг. соединений (Ф. Прегль). Был предложен полярографич. метод (Я. Гейровский, 1922). Появилось много физ.-хим. и физ. методов, напр. масс-спектрометрический, рентгеновский, ядерно-физические. Большое значение имело открытие хроматографии (М.С. Цвет, 1903) и создание затем разных его

вариантов, в частности распределит. хроматографии (А. Мартин и Р. Сииг, 1941).

В России и в СССР большое значение для развития А.х. имели работы Н.А. Меншуткина (его учебник по А.х. выдержал 16 изданий). М.А. Ильинский и особенно Л.А. Чугаев ввели в практику орг. аналит. реагенты (кон. 19–нач. 20 вв.), Н.А. Танаиаев разработал капельный метод качеств. анализа (одновременно с Ф. Файглем, 20-е гг. 20 в.). В 1938 Н.А. Измайлов и М.С. Шрайбер впервые описали тонкослойную хроматографию. В 1940-е гг. были предложены плазмеиные источники для атомно-эмиссионного аиализа. Большой вклад советские ученые внесли в изучение комплексообразования и его аиалит. использоваиия (И.П. Алимарин, А.К. Бабко), в теорию действия орг. аналит. реагентов, в развитие методов фотометрич. анализа, атомно-абсорбц. спектроскопии, в А.х. отдельных элементов, особенно редких и платиновых, и ряда объектов–в-в высокой чистоты, минер. сырья, металлов и сплавов.

Требования практики всегда стимулировали развитие А.х. Так, в 40–70-х гг. 20 в. в связи с необходимостью анализа ядерных, полупроводниковых и др. материалов высокой чистоты были созданы такие чувствительные методы, как радиоактивациоиный аиализ, искровая масс-спектрометрия, химико-спектральный анализ, вольтамперометрия, обеспечивающие определение до 10^{-7}–10^{-8}% примесей в чистых в-вах, т.е. 1 часть примеси на 10–1000 млрд. частей осн. в-ва. Для развития черной металлургии, особеино в связи с переходом к скоростному конвертерному произву стали, решающее значение приобрела экспрессность анализа. Использование т. наз. квантометров–фотоэлектрич. приборов для миогоэлементного оптич. спектрального или рентгеновского анализа позволяет проводить анализ в ходе плавки за неск. минут.

Необходимость анализа сложных смесей орг. соединений обусловила иитеисивное развитие газовой хроматографии, к-рая позволяет анализировать сложнейшие смеси, содержащие неск. десятков и даже сотен веществ. А.х. в значит. мере способствовала овладению энергией атомного ядра, изучению космоса и океана, развитию электроники, прогрессу биол. наук.

Предмет исследования. Важную роль играет развитие теории отбора проб анализируемых материалов; обычно вопросы пробоотбора решаются совместно со специалистами по изучаемым в-вам (иапр., с геологами, металловедами). А.х. разрабатывает способы разложения проб–растворение, сплавление, спекание и т.д., к-рые должны обеспечивать полное «вскрытие» образца и не допускать потерь определяемых компонентов и загрязнений извне. В задачи А.х. входит развитие техники таких общих операций анализа, как измерение объемов, фильтрование, прокаливание.

Одна из задач А.х.–определение направлений развития аналит. приборостроения, создание новых схем и конструкций приборов (что чаще всего служит завершающей стадией разработки метода анализа), а также сиитез новых аналит. реактивов.

Для количеств. анализа очень важны метрологич. характеристики методов и приборов. В связи с этим А.х. изучает проблемы градуировки, изготовления и использования образцов сравнения (в т.ч. стандартных образцов) и др. ср-в обеспечения правильности анализа. Существ. место занимает обработка результатов анализа, в т.ч. с использованием ЭВМ. Для оптимизации условий анализа используют теорию информации, мат. теорию полезности, теорию распознавания образов и др. разделы математики. ЭВМ применяются не только для обработки результатов, но и для управления приборами, учета помех, градуировки, планирования эксперимента; существуют аналит. задачи, решаемые только с помощью ЭВМ, напр. идентификации молекул орг. соединений с использованием теории искусств. интеллекта (см. *Автоматизированный анализ*).

А.х. определяет общий подход к выбору путей и методов анализа. Разрабатываются способы сопоставления методов, условия их взаимозаменяемости и сочетания, прин-

ципы и пути автоматизации анализа. Для практич. использования анализа необходима разработка представлений о его результате как показателе кач-ва продукции, учение об экспрессном контроле технол. процессов, создание экономичных методов. Большое значение для аналитиков, работающих в разл. отраслях народного хозяйства, имеет унификация и стандартизация методов. Разрабатывается теория оптимизации кол-ва информации, необходимой для решения аналит. задачи.

Методы анализа. В зависимости от массы или объема анализируемого образца методы разделения и определения иногда подразделяют на макро-, микро- и ультрамикрометоды.

К разделению смесей обычно прибегают в тех случаях, когда методы прямого определения или обнаружения не позволяют получить правильный результат из-за мешающего влияния др. компонентов образца. Особенио важно т. наз. относит. концентрирование – отделение малых кол-в определяемых компонентов от значительно больших кол-в основных компонентов пробы. Разделение смесей может базироваться на различии в термодинамич., или равновесных, характеристиках компонентов (константы обмеиа ионов, константы устойчивости комплексов) или кинетич. параметров. Для разделения применяют гл. обр. хроматографию, экстракцию, осаждение, дистилляцию, а также электрохим. методы, напр. электроосаждение.

Методы определения – осн. группа методов А. х. В основе методов количеств. анализа лежит зависимость к.-л. измеримого св-ва, чаще всего физического, от состава образца. Эта зависимость должна описываться определенным и известным образом.

Быстро развиваются *гибридные методы анализа*, объединяющие разделение и определение. Напр., газовая хроматография с разл. детекторами – важнейший метод анализа сложных смесей орг. соединений. Для анализа труднолетучих и термически нестойких соед. более удобна высокоэффективная жидкостная хроматография.

Для анализа необходимы разнообразные методы, поскольку каждый из них имеет свои достоииства и ограничения. Так, чрезвычайно чувствит. радиоактивационные и масс-спектральные методы требуют сложной и дорогостоящей аппаратуры. Простые, доступные и очень чувствит. кинетич. методы не всегда обеспечивают нужную воспроизводимость результатов. При оценке и сопоставлении методов, при выборе их для решения конкретных задач принимаются во внимание мн. факторы: метрологич. параметры, сфера возможного использования, наличие аппаратуры, квалификация аналитика, традиции и др. Важнейшие среди этих факторов – такие метрологич. параметры, как предел обнаружения или диапазон концентраций (кол-в), в к-ром метод дает надежные результаты, и точность метода, т.е. правильность и воспроизводимость результатов. В ряде случаев большое значение имеют «многокомпонентные» методы, позволяющие определять сразу большое число компонентов, напр. атомно-эмиссионный и рентгеновский спектральный анализ, хроматография. Роль таких методов возрастает. При прочих равных условиях предпочитают методы прямого анализа, т.е. не связанного с хим. подготовкой пробы, однако иногда такая подготовка необходима. Напр., предварит. концентрирование исследуемого компонента позволяет определять меньшие его концентрации, устранять трудности, связанные с негомог. распределением компонента в пробе и отсутствием образцов сравнения.

Особое место занимают методы локального анализа. Существ. роль среди них играют рентгеноспектральный микроанализ (электронный зонд), масс-спектрометрия вторичных ионов, спектроскопия оже-электронов и др. физ. методы. Они имеют большое значение, в частности, при анализе поверхностных слоев твердых материалов или включений в горных породах.

Специфич. группу составляют методы элементного анализа орг. соединений. Обычно орг. в-во тем или иным способом разлагают, а его компоненты в виде простейших неорг. соед. (CO_2, H_2O, NH_3 и др.) определяют обычными методами. Применение газовой хроматографии позволило автоматизировать элементный анализ; для этого выпускаются С-, Н-, N-анализаторы и др. приборы-автоматы. Анализ орг. соединений по функц. группам (функциональный анализ) выполняется разл. хим., электрохим., спектральными (ЯМР-, ИК-спектроскопия) или хроматографич. методами.

При фазовом анализе, т.е. определении хим. соед., образующих отдельные фазы, последние предварительно выделяют, напр., с помощью избирательного р-рителя, а затем полученные р-ры анализируют обычными методами; весьма перспективны физ. методы фазового анализа без предварит. разделения фаз.

Практическое значение. Хим. анализ обеспечивает контроль мн. технол. процессов и кач-ва продукции во мн. отраслях пром-сти, играет огромную роль при поиске и разведке полезных ископаемых в горнодобывающей пром-сти (см. *Геохимические методы поисков полезных ископаемых*). С помощью хим. анализа контролируется чистота окружающей среды (воды и воздуха). Достижения А. х. используют в разл. отраслях науки и техники: атомной энергетике, электронике, океанологии, биологии, медицине, криминалистике, археологии, космич. исследованиях.

Велико народнохозяйств. значение хим. анализа. Так, точное определение легирующих добавок в металлургии позволяет экономить ценные металлы. Переход на непрерывный автоматич. анализ в мед. и агрохим. лабораториях дает возможность резко увеличить скорость анализов (крови, мочи, вытяжек из почв и т.д.) и уменьшить численность сотрудников лабораторий.

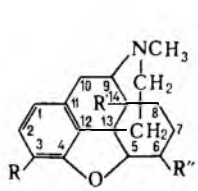
Лит.: Золотов Ю. А., Очерки аналитической химии, М., 1977; Пиккеринг У. Ф., Современная аналитическая химия, пер. с англ., М., 1977; Бончев П., Введение в аналитическую химию, пер. с болг., Л., 1978; Фритц Дж. С., Шенк Г. Х., Количественный анализ, пер. с англ., М., 1978; Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г., Химическое разделение и измерение, пер. с англ., кн. 1–2, М., 1978; Скуг Д., Уэст Д., Основы аналитической химии, пер. с англ., т. 1–2, М., 1979. *Ю. А. Золотов.*

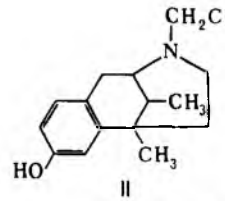
АНАЛЬГЕТИ́ЧЕСКИЕ СРЕ́ДСТВА (от греч. análgētos – безболезненный) (анальгетики, болеутоляющие ср-ва, обезболивающие ср-ва), лек. в-ва, ослабляющие или устраняющие чувство боли.

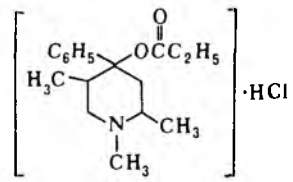
Наркотич. А. с. действуют на таламич. и др. цеитры головного мозга, связываясь с т. наз. опиатными рецепторами, эндогенными лигандами для к-рых являются нейропептиды (энкефалины и эндорфины), обладающие анальгетич. св-вами. Наркотич. А. с. вызывают развитие эйфории и связанное с этим появление при повторном применении болезненного пристрастия (наркомании), а также привыкания, т.е. ослабления действия. Как правило, они угнетают дыхат. центр в мозгу, понижают чувствительность кашлевого центра, в связи с чем нек-рые из них применяются как противокашлевые препараты. Возбуждают центр блуждающего нерва, угнетают секрецию пищеварит. желез, повышают тонус нек-рых гладкомышечных органов (матка, сфинктеры, бронхиальная мускулатура и др.).

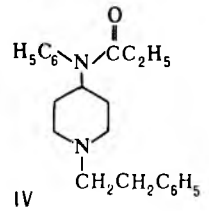
Различают наркотич. А. с.: 1) получаемые из опия природные алкалоиды – морфин (ф-ла I, R = OH, R′ = H, R″ = = OH, Δ^7) и кодеин (I, R = OCH_3, R′ = H, R″ = OH, Δ^7); 2) их полусинтетич. аналоги – этилморфин (I, R = OC_2H_5, R′ = H, R″ = OH, Δ^7), текодин (I, R = OCH_3, R′ = OH, R″ = = O), гидрокодон (I, R = OCH_3, R′ = OH, R″ = O) и др.; 3) синтетич. соед. – пентазоцин (II), промедол (III), фентанил (IV), фенадон (V), декстраморамид (VI), эстоцин (VII) и др.; большинство из этих соед. содержат элементы структуры морфина.

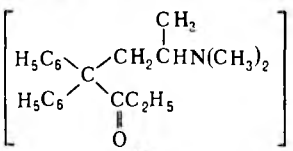
Ненаркотич. А. с. не влияют на дыхат. и кашлевой центры, не вызывают эйфории и наркомании. Их действие связано с подавлением периферич. механизмов боли, и прежде всего с ингибирующим влиянием на фермент циклооксигеназу (простагландин-синтазу), катализирующую превращение арахидоновой к-ты в циклич. пероксиды – промежут. соед., из к-рых образуются простагландины.

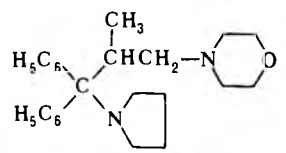

I

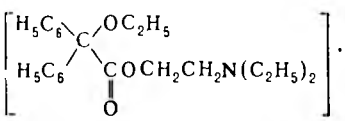

II

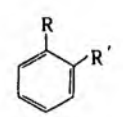

III

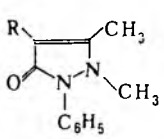

IV

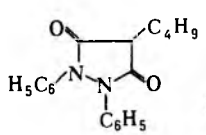

V

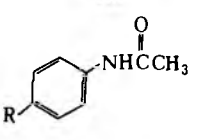

VI

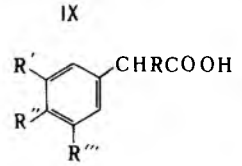

VII

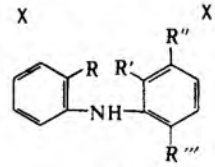

VIII


IX


X


XI


XII

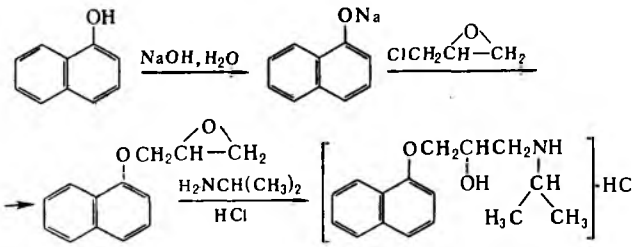

XIII

По хим. строению ненаркотич. А.с. являются производными салициловой к-ты – ацетилсалициловая к-та, или аспирин (VIII, R = COOH, R′ = $OC(O)CH_3$), салицилами́д (VIII, R = $C(O)NH_2$, R′ = OH); пиразолона и пиразолидина – антипирин (IX, R = CH_3), амидопирин [IX, R = $= N(CH_3)_2$], анальги́н (IX, R = $N(CH_3)CH_2SO_3Na$), бутадио́н (X); *п*-аминофенола – парацетамо́л (XI, R = OH), фенацетин (XI, R = OC_2H_5); фенилуксусной к-ты – ибупрофен [XII, R = R′ = R‴ = H, R″ = $CH_2CH(CH_3)_2$], кетопрофен (XII, R = CH_3, R′ = $C(O)C_6H_5$, R″ = R‴ = H), флурбипрофен (XII, R = CH_3, R′ = C_6H_5, R″ = F, R‴ = H) и др.; антраниловой к-ты – мефенамовая к-та (XIII, R = COOH, R′ = R″ = CH_3, R‴ = H), флюфенамовая к-та (XIII, R = COOH, R′ = R‴ = = H, R″ = CF_3), диклофенак натрия (вольтарен), или ортофен (XIII, R = CH_2COONa, R′ = R‴ = Cl, R″ = H), и др. Большинство ненаркотич. А.с. оказывает противовоспалит. действие; их используют для лечения ревматоидных и др. воспалит. заболеваний.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 9 изд., ч. 1, М., 1984, с. 165–202; Шварц Г. Я., «Хим.-фармацевт. ж.», 1980, т. 14, № 9, с. 22–41.
Г. Я. Шварц.

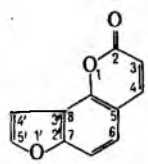
АНАЛЬГИ́Н, см. *Анальгетические средства.*

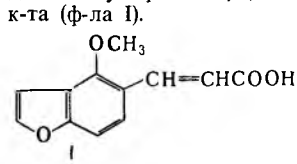
АНАПРИЛИ́Н [1-изопропиламино-3-(1-нафтокси)-2-пропанола гидрохлорид; пропанолол гидрохлорид; индерал; обзидан], мол. м. 295,8; бесцв. кристаллы, горькие на вкус; т. пл. 163–164 °С; раств. в воде и этаноле, плохо – в хлороформе, не раств. в эфире. Быстро разлагается в щелочной среде. Получают А. по схеме:



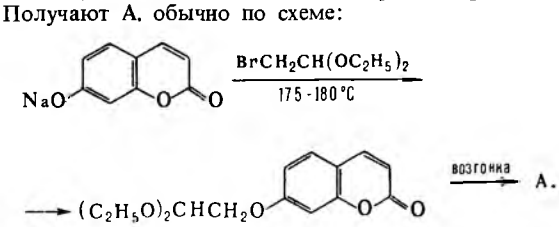
Выход А. – 38,24%, считая на α-нафтол. А. – типичный β-адреноблокатор, широко применяемый в медицине для лечения ишемич. болезни сердца, аритмий, гипертонии.
С. Д. Южаков.

АНГЕЛИЦИ́Н (2*H*-фуро[2,3-*h*]-1-бензопиран-2-он, изопсора́лен), мол. м. 186; бесцв. кристаллы, т. пл. 139–139,5 °С; раств. в эфире, хлороформе, плохо – в спирте и бензоле, не раств. в воде. При окислении щелочным р-ром H_2O_2 дает 2,3-фурандикарбоиовую к-ту, при гидрировании и послед. окислении HNO_3 α-пироновое кольцо расщепляется и образуется янтариая к-та, при щелочном метилировании диметилсульфатом – β-(4-метокси-5-бензофуран) акриловая к-та (ф-ла I).




I

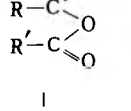
А. содержится в листьях и корнях дудника лекарственного, а также в семенах псоралеи орехолистной. Получают А. обычно по схеме:

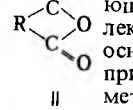


А. обладает седативными и мутагенными св-вами, стимулирует синтез меланина в коже. Применяется как компонент нек-рых косметич. и лек. ср-в.

Лит.: Балли У. Б., в кн.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 7, М., 1965, с. 27–32; Dictionary of organic compounds, 5 ed., v. 1–5, N. Y.–[a. o.], 1982.
Е. Г. Тер-Габриэлян.

АНГИДРИ́ДЫ КАРБО́НОВЫХ КИСЛО́Т (от греч. an- – отрицат. приставка и hýdōr – вода), соед., к-рые можно рассматривать как продукты, образующиеся при отщеплении одной молекулы воды от двух молекул одноосновной карбоновой к-ты (ф-ла I, причем такие ангидриды м.б. симметричными, если R = R′, или несимметричными, если R и R′ – разные) или от одной молекулы двухосновной кислоты (общая ф-ла II).

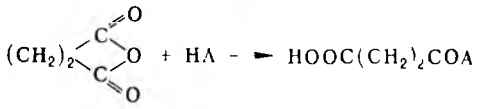

I


II

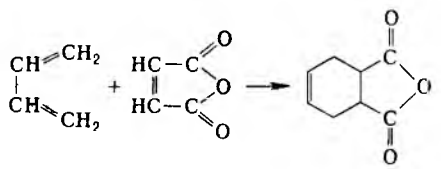
Назв. ангидридов (А.) образуют от назв. к-т; в случае несимметричных А. в алфавитном порядке перечисляют назв. обеих к-т, напр. $(CH_3CO)_2O$ – уксусный ангидрид, $CH_3CO—O—COC_2H_5$ – пропионовоуксусный.

А. низших к-т – жидкости. Циклич. А. – кристаллы. А. – сильные электроф. агенты; с нуклеофилами образуют продукты ацилирования, в случае циклич. А. – продукты, содержащие ω-карбоксильную группу:

$$(RCO)_2O + HA \longrightarrow RCOA + RCOOH$$



где A = OH, OR, SH, SR, NH_2, NHR, NR_2, Ar, CH_2=CH, $RCOCH_2$. Наиб. сильные ацилирующие св-ва – у несимметричных (смешанных) А. незамещенных карбоновых к-т с трифторуксусной CF_3COOH или трифторметансульфоновой CF_3SO_3H к-тами. Эти А., часто получаемые in situ из карбоновых к-т и ангидридов фторсодержащих к-т, ацилируют бензол в отсутствие катализаторов. При конденсации ароматич. альдегидов с ангидридами алифатич. карбоновых к-т образуются α-замещенные коричные к-ты (р-ция Перкина): ArCHO + + $(RCH_2CO)_2O \rightarrow ArCH{=}C(R)COOH$. Циклич. А. непредельных к-т (малеиновой, тетрагидрофталевой) реагируют как диенофилы в диеновом синтезе:



Восстановлением циклич. А. комплексными гидридами металлов получают лактоны.

А. могут быть получены действием на к-ты водоотнимающими ср-вами – P_2O_5, тионилхлоридом $SOCl_2$, фосгеном, дициклогексилкарбодиимидом и др., а также взаимод. солей карбоновых к-т с их галогенангидридами, при действии на карбоновые к-ты кетена или ангидридов др. карбоновых к-т. Муравьиная к-та образует только смешанные А., являющиеся формилирующими агентами. Термич. дегидратацией получают обычно А. из двухосновных карбоновых к-т. При нагр. двухосновных высших жирных к-т (не менее C_6) с уксусным ангидридом образуются *полиангидриды*, напр. адипиновый $HO[—CO(CH_2)_4COO—]_mH$.

А. – ацилирующие агенты, напр. в произ-ве ацетилцеллюлозы, винилацетата, красителей, лек. в-в, синтетич. полимеров (в т. ч. термостойких полиимидов, карбоксилатных каучуков), детергентов (производных сульфоянтарной к-ты) и дефолиантов, алкидных смол, пластификаторов.

Лит. Ошкая В. П., Ангидридная конденсация, Рига, 1973; The chemistry of acid derivatives, ed. by S. Patai, pt. 1–2, Chichester – [a. o.], 1979 (The chemistry of functional groups, Suppl. B).

Д. В. Иоффе

АНГИДРИ́ДЫ НЕОРГАНИ́ЧЕСКИХ КИСЛО́Т, оксиды, при взаимод. к-рых с водой образуются к-ты, напр.: $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$. Оксиды, дающие при р-ции с водой две к-ты (напр., $2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$), рассматривают как ангидриды обеих к-т. Назв. ангидридов (А.) производят от назв соответствующих к-т, напр. SO_2 – сернистый, N_2O_5 – азотный А. Однако термин «ангидрид» выходит из употребления, для обозначения А. используют номенклатуру, принятую для любых оксидов элементов.

А. – твердые в-ва (B_2O_3, P_2O_5 и др.), жидкости (SO_3, Mn_2O_7 и др.) или газы (Cl_2O, SO_2 и др.). Многие из них можно получить дегидратацией соответствующих к-т при нагр. или действии сильных поглотителей влаги, напр.:

$$2H_3BO_3 \xrightarrow{t} B_2O_3 + 3H_2O$$

$$2HNO_3 + P_2O_5 \rightarrow N_2O_5 + 2HPO_3$$

А. – весьма реакционноспособные соединения. С водой обычно реагируют быстро. Интенсивно взаимод. с основными оксидами и основаниями с образованием солей. Многие А. (CrO_3, Mn_2O_7, Cl_2O и др.) – сильные окислители. Ряд А. имеет важное практич. значение. См., напр., *Азота оксиды*, *Бора оксиды*, *Фосфора оксиды*, *Хлора оксиды*.

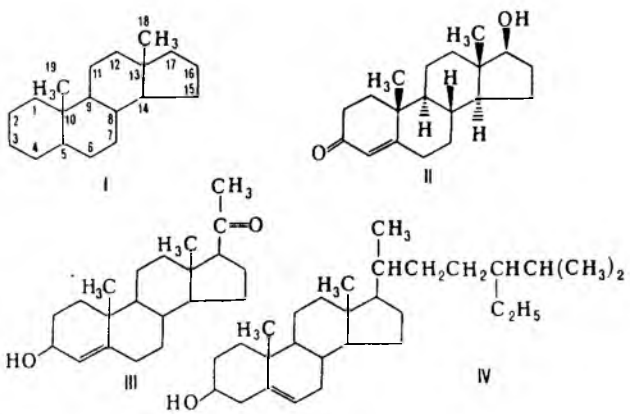
С. И. Дракин.

АНГИДРО́Н, то же, что *магния перхлорат*.

АНДРОГЕ́НЫ (андрогенные гормоны) (от греч. anḗr, род. падеж andrós – мужчина и -genēs – рождающий, рожденный), гормоны, стимулирующие развитие и функционирование мужской генитальной системы, развитие вторичных половых признаков, регулирующие рост и нек-рые стороны поведения человека и животных. Относятся к C_{19}-стероидам, в основе к-рых лежит скелет андростана (ф-ла I). Названия А. по номенклатуре ИЮПАК включают корень «андрост» с разл. окончаниями: для насыщенных А. – «ан», ненасыщенных – «ен», гидроксилсодержащих – «ол», карбонилсодержащих – «он». Буквами α и β обозначают заместители, расположенные соотв. под и над плоскостью скелета молекулы. Используются также тривиальные названия.

По биологической активности А. условно делят на три группы: активные – 17β-гидрокси-4-андростен-3-он, или тестостерон (ф-ла II) – основной А. млекопитающих, 17β-гидрокси-5α-андростан-3-он, или дигидротестостерон; малоактивные – 4-андростен-3,17-дион, 3β-гидрокси-5α-андростан-17-он, или андростерон; неактивные – 5α-андростан-3,17-дион и др.

Первая стадия биосинтеза А. – 17α-гидроксилирование 3β-гидрокси-5-прегнен-20-она (прегненолона, ф-ла III) или 4-прегнен-3,20-диона (прогестерона) с участием кофермента никотинамидадениндинуклеотидфосфата (НАДФН) и O_2. Затем под действием ферментов десмолаз отщепляется боковая цепь и образуются 17-кетостероиды, напр. 3β-гидрокси-5-андрост-17-он (дегидроэпиандростерон). А. стимулируют определенные этапы сперматогенеза (андрогенное действие) и развитие вторичных половых признаков (анаболич. эффект).

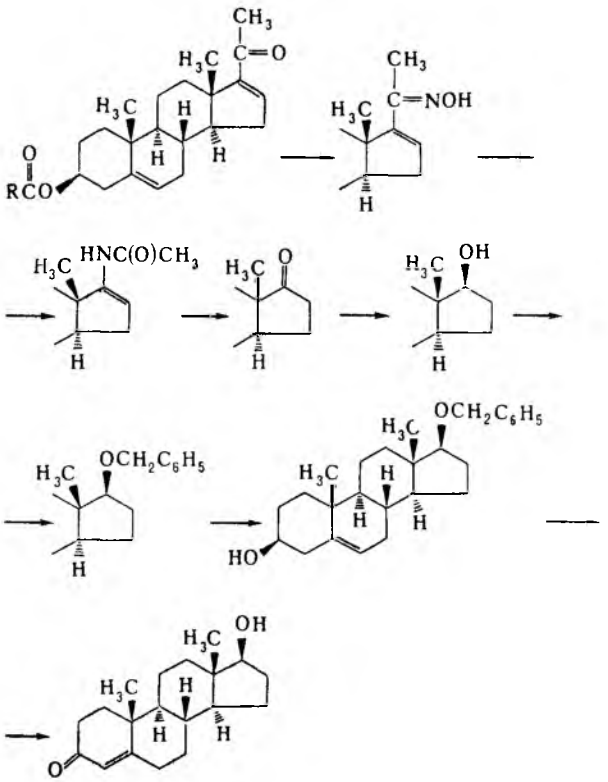


Действуя в качестве андрогена, тестостерон проникает через клеточную стенку в цитоплазму, где восстанавливается в дегидротестостерон, к-рый связывается с рецептором А. в активный комплекс, переносящийся в ядро клетки

Метаболизм А. происходит гл. обр. в яичниках и плаценте, где А. превращ. в эстрогены, а также в печени, где гидрируются двойные связи, восстанавливаются кетогруппы

и образуются аддукты с глюкуроиовой и серной к-тами. Обнаружены и др. пути метаболизма, напр. гидроксилирование и дегидратация А. Антиметаболитами А. могут быть стероиды.

Пром. синтез тестостерона: 1) из ацилированного дегидропрегненолона:



2) микробиол. отщепление боковой цепи у стеринов, напр. β-ситостерина (IV).

Синтетич. производные А., напр. пропионат тестостероиа, используют при лечении сердечно-сосудистых заболеваний, в терапии рака молочных желез и др. См. также *Анаболические вещества.*

Лит.: Ахрем А. А., Титов Ю. А., *Полный синтез стероидов*, М., 1967; Мейиуоринг У, Механизмы действия аидрогенов, пер. с англ., М., 1979.

А. В. Камерницкий.

АНЕТО́Л (*п*-метоксипропенилбензол, изоэстрагол) *п*-$CH_3OC_6H_4CH{=}CHCH_3$, мол. м. 148,21. *транс*-А.–жидкость, обладающая сладким вкусом и запахом аниса; т. пл. 23 °С, т. кип. 234–237 °С, 113 °С/4 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,988, n_D^{20} 1,5590–1,5610; давление пара 1,25 Па; пороговая концентрация запаха $2{,}00\cdot10^{-8}$ г/л; раств. в этаноле, эфире, плохо–в воде, пропиленгликоле, глицерине. Пром. способы получения: выделение из эфирных масел (анисового, фенхелевого и др.) вакуум-ректификацией с послед. вымораживанием; изомеризация метилхавикола *п*-$CH_3OC_6H_4CH_2CH{=}CH_2$, содержащегося в сульфатном скипидаре, под действием спиртового р-ра KOH; ацилирование анизола пропионовым ангидридом с послед. гидрированием *п*-метоксипропиофенона (ф-ла I) и дегидратацией 1-(*п*-метоксифенил)пропанола (II):

$$C_6H_5OCH_3 \xrightarrow[FeCl_3]{(C_2H_5CO)_2O} \underset{I}{n\text{-}CH_3OC_6H_4COC_2H_5} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{II}{n\text{-}CH_3OC_6H_4CHOHC_2H_5} \xrightarrow[KHSO_4]{} транс\text{-А.};$$

конденсация анизола с пропионовым альдегидом и послед. термич. разложение 1,1-*бис*-(*п*-метоксифенил)пропана (III):

$$C_6H_5OCH_3 \xrightarrow[[H^+]]{C_2H_5CHO} \left(n\text{-}CH_3OC_6H_4\right)_2CHC_2H_5 \xrightarrow[H_3PO_4,\,t]{} транс\text{-А.}$$

транс-А.–душистое в-во для косметич. ср-в и пищ. продуктов, сырье для получения др. душистых в-в (напр., анисового альдегида), а также лек. препаратов (напр., синэстрола).

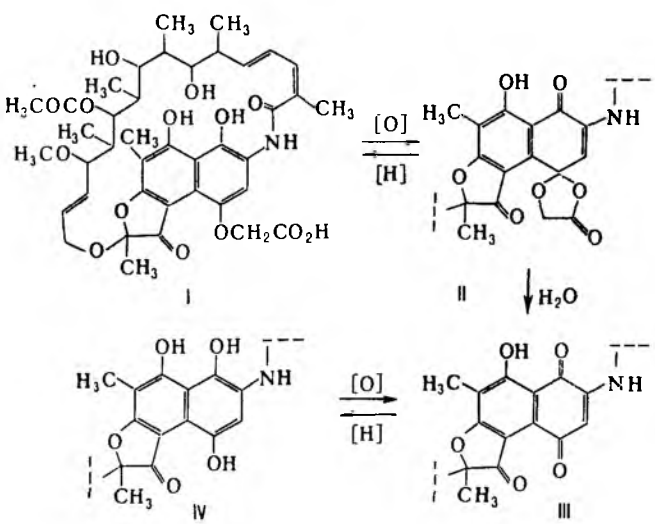
$ЛД_{50}$ 2,09 г/кг (крысы, перорально). КПВ 0,34–1,65%, т. всп. 90 °С, т. воспл. 113 °С, т. самовоспл. 445 °С.

цис-А. практич. применения не имеет, т. к. обладает резким неприятным запахом и жгучим вкусом и почти в 20 раз токсичнее своего изомера; при иагр. с нек-рыми катализаторами *цис*-А. изомеризуется в *транс*-А. *Л. А. Хейфиц.*

АНЗАМИЦИ́НЫ, антибиотики, содержащие в молекулах ароматич. ядро (нафталиновое, реже–бензольное), к к-рому в двух положениях присоединена алифатич. цепь из 15–20 атомов углерода. К прир. А. отиосятся рифамицииы, стрептомицины, толипомицины, галомицин, гельданомицин, продуцируемые микроорганизмами Nocardia mediterranea, Streptomyces spectabilis, Streptomyces tolypophorus, Micromonospora halophytica, Streptomyces hygroscopicus соотв., а также майтанзиноиды (майтазин, колубринол и др.), выделенные из растеиий вида Maytenus и Colubrina.

А.–окрашенные (обычно желтые) кристаллы, ие имеющие, как правило, четкой т-ры плавления; раств. в орг. р-рителях (спиртах, ацетоне, $CHCl_3$), ие раств. в воде. Из культуральной жидкости выделяются экстракцией орг. р-рителями.

Наиб. интерес представляют рифамицины (см. табл.), иашедшие широкое применение в медицине. Образующийся в результате биосинтеза рифамицин В (ф-ла I) обладает сравнительно слабой биол. активностью; под действием окислителей он превращ. в рифамицин О (II; в ф-лах II–VI не показана алифатич. цепь, одинаковая во всех случаях); при гидролизе последнего отщепляется фрагмент гликолевой к-ты и образуется рифамицин S (III), легко восстанавливающийся аскорбиновой к-той до рифамицина SV (IV):



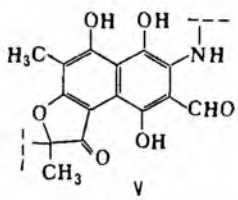
Соед. II–IV выделены из продуктов жизнедеятельности мутантных штаммов продуцента рифамицина В.

Все рифамицины–малотоксичные в-ва, обладающие биол. активностью в отиошении большинства грамположит. бактерий. Особенно интересна высокая активность рифамицинов в отношении микобактерий–возбудителей туберкулеза и проказы.

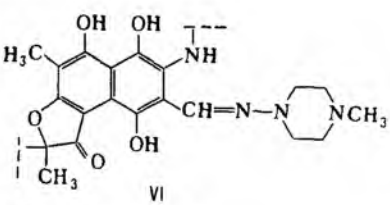
Синтезированы сотни модифициров. рифамицинов. Все способы модификации, приводящие к изменению конфор-

мации алифатич. цепи, сопровождаются снижением биол. активности. Изменяя строение ароматич. части молекулы, получили высокоактивные производные рифамицина B (эфиры, амиды, гидразиды) и рифамицина S (продукты конденсации с алифатич. аминами, гидразинами, *о*-аминофенолами, *о*-фенилендиаминами и др.).

Наиб. активные «полусинтетич.» рифамицины получены на основе 3-формилрифамицина, или рифальдегида (V), к-рый синтезируют взаимод. рифамицина S с формальдегидом и вторичным амином и послед. кислотным гидролизом образовавшегося аминометильного производного. Оксимы и гидразоны рифальдегида угнетают не только грамположительные, но и ряд грамотрицат. микроорганизмов. Рифампицин (VI), получаемый при взаимод. рифальдегида с N-амино-N-метилпиперазином, обладает исключительно высокой активностью в отношении возбудителя туберкулеза и широко применяется для лечения как туберкулеза, так и других инфекц. заболеваний, в т. ч. проказы. Рифампицин – красные кристаллы (т. пл. 183–188 °С, с разл.), хорошо раств. в $CHCl_3$ и метаноле, плохо – в ацетоне и воде. В спектре поглощения $\lambda_{макс}$ 237, 254, 334 и 475 нм (при pH 7,4).



V



VI

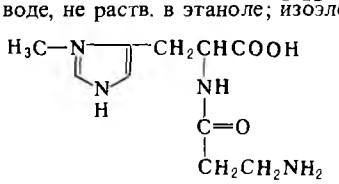
СВОЙСТВА РИФАМИЦИНОВ

Рифамицин	Т. пл., °С (с разл.)	$[\alpha]_D^{20}$	$\lambda_{макс}$, нм
B	160–164	−11° (метанол)	223, 304, 425 (при pH 7,3)
O	> 160	+71,5° (диоксан)	226, 273, 370 (при pH 4,62)
S	180–182	+476° (метанол)	279, 340, 400 (в 0,1 н. HCl)
SV	разл. > 140	−4° (метанол)	223, 314, 445 (при pH 7,3)

Механизм антибактериального действия А. заключается в блокировании синтеза РНК в клетках болезнетворных бактерий благодаря подавлению т. наз. ДНК-зависимой РНК-полимеразы – ферментной системы, управляющей синтезом полинуклеотидов, входящих в состав РНК. Нек-рые А. оказывают также противоопухолевое действие, к-рое, однако, недостаточно специфично и проявляется только при использовании больших доз антибиотиков.

Лит.: Мезенцев А. С., «Антибиотики», 1975, т. 20, № 6, с. 560–71; Brufani M., в кн.: Topics in antibiotics chemistry, v. 1, N.Y.–[a.o.], 1977, p. 91–212. *А. С. Мезенцев.*

АНЗЕРИ́Н (ансерин; N-метил-L-карнозин; β-аланил-N-метилгистидин), мол. м. 249,3; кристаллы, $[\alpha]_D^{16}$ +12,25°; хорошо раств. в воде, не раств. в этаноле; изоэлектрич. точка



7.6–7,7. Вместе с *карнозином* содержится в мозге (их суммарное кол-во – ок. 150 мг на 100 г ткани) и скелетных мышцах большинства позвоночных (от следовых кол-в у лягушки, лошади и человека до неск. сотен мг на 100 г ткани у кролика, кошки и курицы).

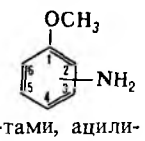
Биол. роль А. подробно не изучена. Установлено благоприятное влияние его на сохранение структуры митохондрий и окислит. фосфорилирование в измельченных грудных мышцах голубя. Биосинтез А. может осуществляться из β-аланина и N-метилгистидина в присут. фермента карнозинсинтетазы или метилированием кариозина с помощью S-аденозилметионина.

А. осаждают из безбелкового фильтрата в виде комплекса с $HgSO_4$. Обработкой последнего H_2S выделяют А. Для его определения используют тонкослойную или бумажную хроматографию (проявитель – нингидрин). Может быть количественно определен совместно с карнозином фотометрированием при 640 нм продуктов их взаимод. с *о*-фталевым альдегидом.

Лит.: Мешкова Н. П., в кн.: Успехи биологической химии, т. 6, М., 1964, с. 86–107; её же, Биохимия мышц, М., 1979, с. 104–22. *С. Е. Северин.*

АНИД, см. *Полиамидные волокна.*

АНИЗИДИ́НЫ (метоксианилины, аминоанизолы), мол. м. 123,16. *о*-А. и *м*-А. – бесцв. маслянистые жидкости, *п*-А. – бесцв. кристаллы (см. табл.). На воздухе А. окисляются и приобретают темно-коричневую окраску. *о*-А. и *м*-А. плохо раств. в воде, хорошо – в спирте, эфире, ацетоне; р-римость *п*-А. в воде 3% (20 °С). А. образуют соли с минеральными к-тами, ацилируются, диазотируются.



СВОЙСТВА АНИЗИДИНОВ

Показатель	*о*-А.	*м*-А.	*п*-А.
Т. пл., °С	6,2	< −12	57,2
Т. кип., °С	225	251	243
d_4^{20}	1,0923	1,096	1,003 (131 °С)
n_D^{20}	1,5754	1,5811	1,5559 (67 °С)
Т. всп., °С	107	—	116
Т. самовоспл., °С	430	—	463

В пром-сти *о*-А. и *п*-А. получают метоксилированием соотв. *о*- и *п*-нитрохлорбензолов с послед. восстановлением образующихся нитроанизолов полисульфидом Na или NaHS при 135 °С и 0,2 МПа, а также под действием H_2 в присут. никелевых кат. (*п*-А.). *м*-А. синтезируют ацетилированием *м*-аминофенола с послед. метилированием в щелочной среде и омылением HCl. *п*-А. применяют в произ-ве азотолов, азоаминов, дисперсных и катионных красителей, капрозолей, акрихина, как реагент, образующий с сахарами и их производными окрашенные соед. при хроматографировании на бумаге. *о*-А. используют для получения гваякола, азотола, прямых, кислотных и жирорастворимых красителей.

А. раздражают слизистые оболочки и кожу; ПДК 1 мг/м^3 (*п*-А.). *Г. И. Пуца.*

АНИЗО́Л (метоксибензол, метилфениловый эфир) $C_6H_5OCH_3$, мол. м. 108,13, бесцв. жидкость с приятным запахом; т. пл. −37,5 °С, т. кип. 153,8 °С; d_4^{20} 0,9954, n_D^{20} 1,5179; η 1,32 мПа·с; $p_{крит}$ 4,04 МПа, $t_{крит}$ 369 °С; γ $34{,}38 \cdot 10^{-3}$ Н/м (25 °С); $\Delta H^0_{исп}$ 36,81 кДж/моль; ε 4,33 (25 °С); μ $1{,}80 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (газ; 130 °С); легко раств. в этаноле, эфире, бензоле, р-римость в 100 г воды – 0,15 г. При действии на А. хлора образуется смесь 4-хлор-, 2,4-дихлор- и 2,4,6-трихлоранизолов, при нагр. с PCl_5 – 4-хлоранизол. А. ацилируется CH_3COCl в присут. $AlCl_3$ в *п*-метоксиацетофенон $CH_3OC_6H_4COCH_3$, при взаимод. с HCl в присут. HCN превращ. в анисовый альдегид $CH_3OC_6H_4CHO$. Нитрование 70%-ной HNO_3 на холоду дает смесь 2-нитро- и 4-нитроанизолов, 95–100%-ной HNO_3 на холоду – 2,4-динитроанизол. А. деметилируют до фенола кипячением в уксусной к-те с 48%-ной HBr или нагреванием при 120 °С с $AlCl_3$ без р-рителя.

В пром-сти А. получают: взаимод. C_6H_5ONa с CH_3OSO_2ONa; алкилированием фенола метанолом при 175–225 °С (кат. – Al_2O_3). Препаративный способ: взаимод. фенола с диметилсульфатом в водно-щелочной среде при кипячении (выход 72–75%). Цветная р-ция: темно-зеленое окрашивание при нагр. А. с SeO_2 в присут. H_2SO_4.

А.–р-ритель, промежут. продукт в произ-ве красителей, лек. и душистых в-в.

Для А. т. всп. 41 °С, т. самовоспл. 485 °С, КПВ 0,34–6,3%; $ЛД_{50}$ 3,5–4 г/кг (белые крысы, подкожно). *Н Н Артамонова*

АНИЗОТРОПИЯ (от греч. ánisos – неравный и trópos – направление), зависимость физ. св-в (мех., оптич., электрич. и др.) в-ва от направления. Характерна для кристаллов и связана с их симметрией: чем ниже симметрия, тем сильнее А. В отношении нек-рых св-в, напр. плотности, уд. теплоемкости, кристаллы изотропны, т. е. эти св-ва не зависят от направления. А. жидких кристаллов и нек-рых жидкостей объясняется частичной упорядоченностью в ориентации молекул и А. нек-рых их св-в (напр., поляризуемости). В изотропных средах под действием электрич. или магн. поля, мех. воздействий может возникнуть искусств. А. Поликристаллич. материалы обычно изотропны; А. св-в (гл. обр. механических) может возникнуть в них в результате обработки (отжига, прокатки) и создания ориентации зерен (текстуры). А. наблюдается и в некристаллич. материалах с естеств. текстурой (древесина).

АНИЛИДЫ, N-ацилзамещенные анилина общей ф-лы $RC(O)NHC_6H_5$. Можно рассматривать как N-фениламиды карбоновых кислот, напр. $CH_3C(O)NHC_6H_5$ – N-фенилацетамид, или ацетанилид. В широком смысле к А. относят N-ацилзамещенные любых первичных и вторичных ароматических аминов. А.– бесцветные кристаллы; не растворяются в воде, растворяются в эфире и этаноле. Простейший А.– форманилид (фенилформамид, N-формиланилин) C_6H_5NHCHO – мол. м. 121,15; т. пл. 48–50 °С, т. кип. 271 °С; d_{15}^{15} 1,147.

А. гидролизуются при нагр. с разб. р-рами к-т и щелочей до исходных аминов и к-т. Это св-во широко используют для временной защиты аминогруппы от нежелательного воздействия реагентов в послед. р-циях; чаще всего амины ацетилируют или бензоилируют, а по окончании р-ции А. гидролизуют.

Получают А. взаимод. аминов с к-тами, ангидридами или галогенангидридами к-т. Так, форманилид синтезируют кипячением анилина с конц. муравьиной к-той. Применяют А. как лек. ср-ва, гербициды, в произ-ве промежут. продуктов для красителей и др. См. также *Ацетанилид, Бензанилид.*

Большая группа А.– ариламиды (ариламиды) гидроксикарбоновых к-т. Наиб. применение как азосоставляющие в синтезе красителей (т. наз. азотолы) нашли ариламиды 3-гидрокси-2-нафтойной к-ты, с помощью к-рых, используя разл. диазосоставляющие, получают на волокне окраски оранжевого, красного, бордо и синих цветов. См. также *Азогены.*

Лит · Степанов Б И, Введение в химию и технологию органических красителей, 2 изд, М, 1977, Чекалин М А, Пассет Б В, Иоффе Б А, Технология органических красителей и промежуточных продуктов, 2 изд, Л, 1980. Ullmanns Encyklopadie, 4 Aufl., Bd 12, Weinheim, 1976, S 604 *Г И Пуца*

АНИЛИН (от араб. ан-нил – индиго) $C_6H_5NH_2$, мол. м. 93,12; бесцв. жидкость с характерным запахом; т. затв. –5,96 °С, т. кип. 184,4 °С, 92 °С/33 мм рт. ст., 71 °С/9 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,02173, d_{15}^{15} 1,0268, d_{20}^{20} 1,022; n_D^{15} 1,5887, n_D^{20} 1,5863; η 4,4 МПа·с (20 °С); $\Delta H^0_{сгор}$ –3392,15 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ –31,1 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 44,35 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 8,17 кДж/моль; теплопроводность 177,53 Вт/(м·К) (0–20 °С); C^0_p 3,105 кДж/(кг·К); $t_{крит}$ 425,65 °С, $p_{крит}$ 5,134 МПа, $v_{крит}$ 274 см³/моль; ε 7,06 (20 °С), 6,987 (25 °С); μ $5,19 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (25 °С). В спектре поглощения $\lambda_{макс}$ 230 нм ($\lg \varepsilon_\lambda$ 3,98) и 280 нм ($\lg \varepsilon_\lambda$ 3,16). Смешивается во всех соотношениях с большинством орг. р-рителей, р-римость А. в воде и воды в А. (% по массе): соотв. 4,5 и 7,2 (60 °С), 6,4 и 9,9 (90 °С). Образует с большинством углеводородов и их галогензамещениями азеотропные смеси с минимумом темп-ры кипения и азеотроп с водой (18% А., т. кип. 91,5 °С).

А.– основание более слабое (K $5,2 \cdot 10^{-10}$ при 25 °С, $1,7 \cdot 10^{-9}$ при 60 °С), чем амины жирного ряда, что объясняется уменьшением электронной плотности у атома N вследствие сопряжения его неподеленной пары электронов с π-электронами бензольного ядра. При действии электроф. агентов в А. легко замещаются атомы Н в *орто-* и *пара*-положениях. С минер. к-тами А. образует соли, напр. $C_6H_5NH_3Cl$ (т. пл. 198 °С, т. кип. 245 °С), $C_6H_5NH_3Br$ (т. пл. 286 °С), $C_6H_5NH_2 \cdot H_3AsO_4$ (т. пл. 140 °С). С H_2SO_4 А. образует сульфат, к-рый при 200 °С переходит в сульфаниловую к-ту. А. легко образует соль диазония, сочетанием к-рой со мн. реагентами и самим А. синтезируют азокрасители. Алкилируется по атому N алкилхлоридами, олефинами, в присут. H_2 – альдегидами и кетонами. В пром-сти N-алкиланилины и N,N-диалкиланилины получают каталитич. взаимод. А. со спиртами. При пропускании паров А. над активной Al_2O_3 при 400 °С, а также при нагр. А. с его гидрохлоридом при повыш. давлении образуется дифениламин.

При взаимод. А. с CS_2 получают 2-меркаптобензотиазол (каптакс) и ди(2-бензотиазолил)дисульфид (альтакс), а также N,N′-дифенилтиомочевину – промежут. продукт в синтезе индиго, изатина и N,N′-дифенилгуанидиина; каптакс, альтакс и дифенилгуанидин – ускорители вулканизации. Конденсацией А. с формальдегидом с послед. фосгенированием образующегося *n,n′*-диаминодифенилметана синтезируют дифенилметандиизоцианат – сырье в произ-ве полиуретанов, при гидрировании А. на никелевых кат.– циклогексиламин, являющийся промежут. продуктом в произве капролактама.

Осн. способ произ-ва А.– каталитич. восстановление нитробензола водородом в газовой или жидкой фазе. Газофазный процесс осуществляют в трубчатом контактном аппарате при 250–350 °С на никель- или медьсодержащем кат.:

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2 \rightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O + 443{,}8 \text{ кДж/моль}$$

А. отделяется от воды расслаиванием и очищается дистилляцией; реакц. вода обезвреживается биохимически. Для получения 1 т А. расходуется 1,35 т нитробензола, 800 м³ H_2 и 1 кг катализатора.

В жидкой фазе А. получают при повыш. давлении H_2 (до 1,1 МПа) и 160–170 °С на никелевом или палладиевом кат. с одноврем. отгонкой воды и А. благодаря теплоты р-ции.

А. получают также аммонолизом фенола при 300–600 °С и давлении выше 1 МПа в адиабатич. реакторе с неподвижным слоем катализатора (Al_2O_3 или алюмосиликат). Конкурентноспособность метода зависит от доступиости фенола в сравнении с нитробензолом.

Качественно А. обнаруживают по фиолетовому окрашиванию его водного р-ра под действием хлорной извести, а также по образованию азокрасителей при диазотировании с послед. азосочетанием с β-нафтолом или др. азосоставляющей. Количественно определяют диазотированием или методом газовой хроматографии.

С начала пром. произ-ва (1847) А. использовали гл. обр. для получения красителей, после 2-й мировой войны – в осн. в произ-ве ускорителей вулканизации, с 70-х гг.– в произ-ве полиуретанов. А. применяют также для произ-ва лек. ср-в и пестицидов.

Для А. т. всп. 79 °С, т. самовоспл. 493 °С, КПВ (при 140 °С) 1,2–8,3%. Температурные пределы воспламенения 70–90 °С; тушить водой. Превращает гемоглобин в метгемоглобин; ПДК 0,1 мг/м³.

А. впервые получен в 1826 О. Унфердорбеном при перегонке индиго с известью и назван им «кристаллиином». В 1834 Ф. Рунге обнаружил А. в кам.-уг. смоле и назвал «кианолом». В 1841 Ю. Ф. Фрицше получил А. нагреванием индиго с р-ром КОН и назвал его «анилином». В 1842 А. был получен Н. Н. Зининым восстановлением нитробензола действием $(NH_4)_2SO_3$ и назван им «бензидамом». В 1843 А. В. Гофман установил идентичность всех перечисленных соединений.

Мировое произ-во А. ок. 1 млн. т/год.

Лит.: Николаев Ю. Т., Якубсон А. М., Анилин, М., 1984; Новикова Ю. А., «Хим. пром-сть за рубежом», 1982, № 2; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 2, N.Y.–[a.o.], 1978, p. 309–21. *Ю. Т. Николаев.*

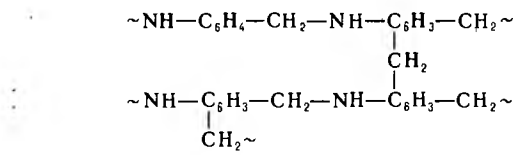
АНИЛИ́НОВАЯ ТО́ЧКА, критич. т-ра растворения индивидуальных углеводородов или нефтяных фракций в анилине, выше к-рой образуется истинный р-р. А. т. нефтяных фракций зависит от содержания углеводородов разл. классов. Для алканов она лежит в пределах 69–84 °С, для циклоалканов – от 18 до 54 °С, для авиакеросинов – от 59 до 61 °С, для ароматических углеводородов – ниже –20 °С. А. т. используется для определения группового состава нефтепродуктов, содержания в них ароматических углеводородов, расчета дизельного индекса топлив (см. *Дизельные топлива*).

Лит.: Исагуляиц В. И., Егорова Г. М., Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям, 2 изд., М., 1965, с. 170–80; Химия нефти, под ред. З. И. Сюняева, Л., 1984, с. 148–49. *В. Г. Спиркин.*

АНИЛИ́НОВЫЙ ЧЁРНЫЙ, азиновый краситель. Сложная смесь в-в, строение к-рых не установлено. При крашении и печатании тканей (*хл.-бум. и вискозных штапельных*) А. ч. образуется непосредственно на волокне: смесь соляиокислого анилина, окислителя ($NaClO_3$ или $K_2Cr_2O_7$) и катализатора, напр. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, CuS, $VOCl_3$ или $K_3[Fe(CN)_6]$, наносят на ткань (плюсованием или печатанием), обрабатывают паром (98–102 °С) и дополнительно окисляют $K_2Cr_2O_7$. Окисление проводят при pH 3,5–4,0. Глубокая чёрная окраска, не достигаемая при использовании др. классов красителей, устойчива к воздействию окислителей, восстановителей, к-т, света, к мокрым обработкам, светопогоде.

При окислении анилина в р-ре получают пигмент глубоко-черный; в виде порошка его применяют для крашения пластмасс, изготовления копировальной бумаги, краски для лент пишущих машин, лакокрасочных материалов. *М. Г. Романова.*

АНИЛИ́НО-ФОРМАЛЬДЕГИ́ДНЫЕ СМО́ЛЫ, термореактивные или термопластичные продукты взаимод. аинлина с формальдегидом. Термореактивные смолы получают поликонденсацией анилина (1 моль) и формалина (1,5 моль) в водной среде (кат.–HCl). Смолу выделяют из реакц. смеси, добавляя в нее 25%-ный р-р NaOH, осадок промывают водой, сушат до остаточной влажности не более 7% и измельчают. Отверждение смолы (обычно при 180 °С), в к-ром участвуют содержащиеся в ней метилольные группы $—CH_2OH$, сопровождается образованием сетчатых структур типа:



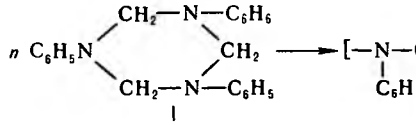
Отвержденные А.-ф. с.– непрозрачные желто-коричневые в-ва, устойчивые к действию воды, щелочей, масел, разлагающиеся сильными к-тами, темнеющие на свету. По электроизоляц. св-вам они превосходят меламино-, мочевино- и феноло-формальд. смолы.

Нек-рые характеристики ненаполненных отвержденных А.-ф. с. приведены ниже:

Плотн., г/см³	1,22–1,25
Прочность, МПа	
при растяжении	60–70
при изгибе	86–140
при сжатии	140–160
ρ, Ом·см	$(1–3)\ 10^{13}$
ε (50 Гц)	3,7
tgδ (50 Гц)	0,002
Электрич. прочность, кВ/мм	25

Термореактивные А.-ф. с. используют гл. обр. как отвердители эпоксидных смол. Применение А.-ф. с. в кач-ве связующих полимерных материалов (пресс-порошков, слоистых пластиков и др.) ограничивается их невысокой скоростью отверждения и низкой т-рой размягчения (ок. 90 °С) отвержденных продуктов. Большее значение как связующие имеют феноло-анилино-формальд. смолы (мол. м. 400–1000), к-рые синтезируют аналогично резольным феноло-формальд. смолам и перерабатывают методами прессования или литья под давлением, гл. обр. в изделия электротехн. назначения.

Термопластичные смолы получают, напр., взаимод. эквимолярных кол-в анилина и формальдегида в нейтральной или слабокислой среде и послед. нагреванием образующегося ангидроформальдегиданилина (ф-ла I) с минеральными или орг. к-тами при 130–180 °С:



Эти А.-ф. с.– хрупкие низкомол. в-ва от желтого до красно-коричневого цвета; т. размягч. 72–85 °С; раств. в смесях спирта с бензолом. Модифициров. термопластичные А.-ф. с., получаемые взаимод. I с растит. маслами (250–270 °С) или с жирными к-тами масел (230–240 °С), применяют как пленкообразователи электроизоляц. лаков (электрич. прочность покрытий достигает 50–70 кВ/мм).

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 1, М., 1972, с. 146–49.

АНИОНИ́ТЫ, см. *Анионообменные смолы. Иониты.*

АНИО́ННАЯ ПОЛИМЕРИЗА́ЦИЯ, ионная полимеризация, при к-рой концевое звено растущей цепи несет полный или частичный отрицат. заряд. Традиционно к А. п. относят процессы, инициируемые соед. щелочных или щел.-зем. металлов (либо своб. анионами). Процессы, развивающиеся с участием переходных металлов, относят обычно, независимо от характера поляризации связи металл–углерод, к *координационно-ионной полимеризации.*

К А. п. способно большинство известных мономеров, напр. ненасыщенные соед., содержащие в α-положении электроноакцепторные группы ($—CH{=}CH_2$, $—C_6H_5$, —COOR, —CN, $—NO_2$ и др.), карбонильные соед., α-оксиды, тиооксиды, лактоны, лактамы, силоксаны и др. гетероцикл. соединения. Инициируется А. п. сильными основаниями, донорами электронов, электрич. током и ионизирующими излучениями. Соед. щелочных и щел.-зем. металлов (напр., орг. производные, алкоголяты, амиды) и др. в-ва основного характера инициируют А. п. по типу кислотно-основного взаимод. (присоединение к мономеру М инициатора AB или его фрагмента A^-):

$$AB + M \rightarrow AM^-,\ B^+\ A^- + M \rightarrow AM^-$$

Своб. металлы, их ион-радикальные соли (напр., нафталинид Na) и др. сильные доноры электроиов действуют по типу окисления–восстановления (перенос электрона к мономеру; Me – металл):

$$A^{\cdot -} + M \rightarrow A + M^{\cdot -} \text{ или } Me + M \rightarrow M^{\cdot -} + Me^+ \qquad (1)$$

Процессы типа (1) характерны также для электрохим. и радиационно-хим. инициирования. В инициировании по типу (1) участвуют промежут. ион-радикальные частицы (M^-), рекомбинация к-рых приводит к образованию молекул с активными центрами на обоих концах: $2M^{\cdot -} \rightarrow {}^-M - M^-$. В принципе, при таком механизме возможно параллельное развитие анионных и радикальных р-ций, однако в реально изученных системах случаи с заметным участием последних не обнаружены.

Активные центры А. п. в подавляющем большинстве случаев инициирования щелочными, щел.-зем. металлами или их соединениями представляют собой производные этих металлов. В зависимости от природы концевого мономерного звена (*P*), противоиона (Me^+) и р-рителя (*S*) активные центры могут существовать в виде различающихся по реакц. способности и стереоспецифичности ковалентных поляризованных молекул (ф-ла II), их ассоциатов (I), ионных

пар разной степени сольватации (III, IV), своб. анионов P^- (V):

$$(\underset{\text{I}}{P^{\delta-}\!-\!Me^{\delta+}})_n \rightleftarrows \underset{\text{II}}{P^{\delta-}\!-\!Me^{\delta+}} \overset{+S}{\rightleftarrows} \underset{\text{III}}{P^-, Me^{\delta+}\cdot S} \overset{+S}{\rightleftarrows}$$

$$\rightleftarrows \underset{\text{IV}}{P^-, Me^+\cdot S_n} \rightleftarrows \underset{\text{V}}{P^-} + Me^+\cdot S_n \qquad (2)$$

Как правило, противоион входит в состав активного центра и тем самым оказывает непосредств. воздействие на акты роста цепи (исключение – полимеризация на своб. анионах). В предельном случае присоединению мономера к растущей цепи может предшествовать образование координац. комплекса с противоионом (координационно-ионный механизм). Это создает бо́льшие возможности направленного воздействия на полимеризацию и св-ва образующихся полимеров, чем в случае процессов с участием «своб.» частиц (своб. радикалов, анионов и катионов).

Для А. п. характерна, как правило, относит. стабильность активных центров. В ряде случаев, напр. при А. п. неполярных мономеров в углеводородных р-рителях, суммарный процесс включает практически лишь стадии инициирования и роста цепи (р-ции обрыва и передачи цепи отсутствуют или идут с очень малыми скоростями). При этом образуются т. наз. живущие полимеры, концевые группы к-рых сохраняют способность к присоединению мономера или др. реагентов и после завершения полимеризации. Такие полимеры – удобный объект как для исследования механизма А. п., так и для решения разл. синтетич. задач: получения полимеров с заданным ММР, в т. ч. практически моноди́сперсных; синтеза полимеров и олигомеров с концевыми функц. группами, способными к дальнейшим превращ. поликонденсац. или полимеризац. типа, а также блоксополимеров, привитых сополимеров и разл. полимеров с регулируемым типом разветвления и др.

А. п. мономеров с полярными функц. группами – более сложный процесс, сопровождающийся дезактивацией активных центров при взаимод. с функц. группами мономера и полимера. Энергия активации побочных р-ций (как и передачи цепи на р-ритель в случае в-в с подвижным атомом Н, напр. толуола), как правило, выше, чем энергия активации роста цепи; поэтому понижение т-ры полимеризации способствует обычно подавлению побочных р-ций.

Скорость А. п., особенно при умеренных т-рах, в большинстве случаев значительно выше скорости радикальной полимеризации. Это обычно связано с более высокой действующей концентрацией активных частиц (в пределе она м. б. равна исходной концентрации инициатора). Собственная же реакц. способность разл. форм активных центров варьирует в очень широких пределах даже для одного и того же мономера. Напр., для А. п. стирола при 30 °С порядок величины абс. константы скорости роста цепи (в л/моль·с) при переходе вдоль равновесий (2) изменяется от 10^{-1} (литиевые ассоциаты, II) до 10^5 (своб. анионы, V).

Общая кинетич. картина А. п. существенно осложнена упомянутой выше множественностью форм существования активных центров. Помимо указанных в ур-ниях (2), в ряде процессов играют роль и более сложные образования, напр. ионные тройники типа P^-, Me^+, P^-. Поэтому даже в случае живущих полимеров при быстрой стадии инициирования, когда суммарная концентрация растущих цепей равна исходной концентрации инициатора (c_0), общая скорость р-ции роста цепи (V_p) далеко не всегда описывается простым ур-нием: $V_p = k_p c_0$ [M], где k_p – константа скорости р-ции. Часто наблюдаются более сложные зависимости общего вида:

$$V_p = \sum k_{pi} c_i^* [M] \qquad (3)$$

(c_i^* и k_{pi} – концентрация и константа скорости роста i-того активного центра), учитывающие вклад разл. форм активных центров; при этом суммарный порядок р-ции по инициатору варьирует от 1 до 0, а порядок по мономеру равен в большинстве случаев 1. Наиб. важные частные случаи ур-ния (3):

$$V_p = k_p [M] (K_{асс} \cdot c_0)^{1/n}$$

(рост на мономериой форме активных центров при концентрац. преобладании малоактивных n-мерных ассоциатов; $K_{асс}$ – константа ассоциации) и

$$V_p = k_p^+ c_0 [M] + k_p^- (K_{дисс} \cdot c_0)^{0,5} [M]$$

(одноврем. рост на своб. ионах и ионных парах при концентрац. преобладании последних; $K_{дисс}$ – константа диссоциации активных центров на ионы).

Для строгой интерпретации кинетич. данных и расчета абс. значений элементарных констант необходимо независимое определение $K_{асс}$, $K_{дисс}$ и констант др. равновесий типа (2). В ряде случаев это можно осуществить с помощью спектральных, кондуктометрич. и др. измерений, однако в целом А. п. количественно значительно менее изучена, чем, напр., радикальная полимеризация.

Участие противоиона в актах роста цепи обусловливает большие возможности воздействия на микроструктуру полимера, вплоть до образования в нек-рых случаях стереорегулярных и оптически активных полимеров. В наиб. степени ориентирующее влияние противоиона проявляется в углеводородной среде, где в присут. Li, наиб. стереоспецифичного из щелочных металлов, образуются 1,4-полидиены (с преобладанием *цис*-структуры в случае изопреиа или с равным содержанием *цис*- и *транс*-структур в случае бутадиена) и изотактич. полиметилметакрилат. Среди щел.-зем. металлов образованию *цис*-1,4-полидиенов и изотактич. полиметилметакрилата в наиб. степени способствует Ва. Электронодонорные соед., насыщающие координац. сферу противоиона, благоприятствуют 1,2(3,4)-присоединению диенов и образованию синдиотактич. полиметилметакрилата.

В пром-сти А. п. применяют гл. обр. для синтеза эластомерных материалов (непрерывной полимеризацией в р-ре, преим. на литиевых инициаторах) – 1,4- и 1,2-полибутадиена, статистич. сополимера бутадиена со стиролом, бутадиен-стирольного термоэластопласта; объем произ-ва этих полимеров составляет ок. 1 млн. т/год. Методами А. п. синтезируют также олигомеры бутадиена с концевыми функц. группами, поли-ε-капроамид, полиэтиленоксид, полиформальдегид, полисилоксаны и др. Осн. достоинства А. п. – легкость управления, возможность получения почти всех перечисленных гомо- и сополимеров бутадиена на одном и том же оборудовании при миним. изменениях технол. процесса, наличие долгоживущих активных центров, высокая чистота получаемых продуктов.

Систематич. изучение А. п. ненасыщенных соед. началось в 20-х гг. 20 в. (С. В. Лебедев, К. Циглер). Работы по теории А. п. и ее практич. реализации особенно интенсивно стали развиваться с сер. 50-х гг., когда была открыта способность Li вызывать образование *цис*-1,4-полиизопреиа, близкого по структуре и св-вам к НК, и были в полной мере осознаны синтетич. возможности живущих полимеров.

Лит.: Шварц М., Анионная полимеризация, пер. с англ., М., 1971; Ерусалимский Б. Л., Любецкий С. Г., Процессы ионной полимеризации, Л., 1974, Арест-Якубович А. А., «Успехи химии», 1981, т. 50, в. 6, с. 1141–67.

А. А. Арест-Якубович.

АНИОНООБМЕ́ННЫЕ СМО́ЛЫ (полиоснования, *смоляные аниониты*), сетчатые синтетич. полимеры, способные к обмену анионов при контакте с р-рами электролитов. В полимерной матрице (каркасе) А. с. фиксированы положит. электрич. заряды, к-рые компенсируются подвижными анионами, участвующими в обмене. По степени диссоциации ионогенных групп А. с. делят на слабо (низко)-, средне (промежуточно)- и сильно (высо́ко)основные. Смолы первых двух типов содержат первичные, вторичные или (и) третичные аминогруппы, сильноосновные смолы – четвертичные аммониевые, пиридиниевые, фосфониевые или (и) третичные сульфониевые группы. По структуре различают микропористые, или гелевые, и макропористые А. с. Ге-

левые смолы м. б. гетеро- или изопористыми; в полимерном каркасе последних поперечные связи расположены относительно регулярно, что обусловливает их повыш. проницаемость, способность обратимо сорбировать крупные орг. ионы и стойкость к «отравлению» орг. в-вами. Макропористые А. с. имеют губчатую (микрогетерогенную) структуру, пронизанную каналами с надмолекулярными размерами. Пористость таких А. с., сохраняющаяся и после их высушивания, обеспечивает высокую скорость обменных процессов (см. также *Макропористые ионообменные смолы*).

Наиб. распространенный способ получения А. с.– хим. превращения сетчатых сополимеров, напр.: хлорметилирование и послед. аминирование сополимера стирола с дивинилбензолом; действие N-алкилированных алифатич. аминов на сополимеры метилакрилата с дивинилбензолом; алкилирование по атому N сополимера 2-винилпиридина с дивинилбензолом. Нек-рые А. с. получают поликонденсацией (напр., меламина с формальдегидом или полиэтиленполиаминов с эпихлоргидрином и пиридином), а также сополимеризацией мономеров, содержащих функциональные группы (иапр., винилпиридинов или аллиламинов), с диенами.

А. с. макропористой структуры получают введением при сополимеризации р-рителей, не сольватирующих полимер, или в-в, не реагирующих с мономерами (напр., полистирола, октиловой к-ты), и их удалением из образовавшегося полимера. Сетку поперечных связей в изопористых А с создают после завершения полимеризации мономеров, образующих основу анионита.

А. с.– твердые зернистые продукты от серовато-белого до красновато-коричневого цвета. Размер зерен, к-рые могут иметь сферическую или неправильную форму, лежит в пределах 0,3–2,0 мм. Хим. и термич. стойкость А. с. ниже, чем у *катионообменных смол*. В щелочной среде они подвергаются деструкции. Все А. с. горючи. Сродство смол к разл. анионам определяется их структурой и характером функц. групп. Напр., для гелевой смолы с четвертичными аммониевыми группами оно увеличивается в ряду: F^-, OH^-, Cl^-, NO_2^-, CN^-, Br^-, NO_3^-, HSO_4^-, I^-, SCN^-, ClO_4^-, MoO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}. Обменная емкость А. с. составляет 0,75–2,6 мг-экв/мл.

А. с. применяют при водоподготовке (обычно в сочетании с катионообменными смолами), для очистки сточных вод (в частности, от радиоактивных анионов), извлечения Ge, Re, Mo, U, Au, W и др. металлов в гидрометаллургии, удаления красящих в-в и др. примесей в гидролизном и сахарном произ-вах, получения ионитовых мембран, в ионообменной хроматографии, как катализаторы конденсации и гидролиза в орг. химии и др.

Мировое произ-во А. с. превышает 20 тыс. т/год (1980).

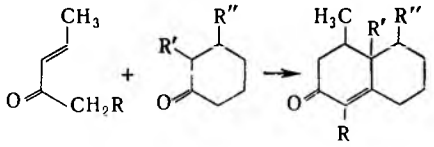
Лит Салдадзе К М, Пашков А Б, Титов В С, Ионообменные высокомолекулярные соединения, М, 1960, Энциклопедия полимеров, т 1, М, 1972, с 161–70, Поляиский Н Г, Горбуиов Г В, Поляиская Н Л, Методы исследования ионитов, М, 1976, Ергожин Е Е, Высокопроницаемые иониты, А–А, 1979, Иониты. Каталог, Черкассы, 1980, Иониты в химической технологии, под ред Б П Никольского, П Г Романкова, Л, 1982 *А Б Пашков*

АНИО́Н-РАДИКА́ЛЫ, см. *Ион-радикалы.*

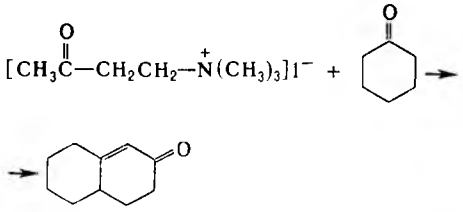
АНИО́НЫ, см. *Ионы.*

АНИ́СОВЫЙ АЛЬДЕГИ́Д (*п*-метоксибензальдегид, обепин) *п*-$CH_3OC_6H_4CHO$, мол м. 136,15; бесцв. жидкость с запахом цветов боярышника; т. пл. 1 °С, т. кип. 248 °С, 122 С/10 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,1190, n_D^{20} 1,5700–1,5730; давление пара 2,66 Па; раств. в этаноле, плохо – в воде (0,3%), пропиленгликоле, глицерине. В небольших кол-вах содержится в нек-рых эфирных маслах. Пром. способы получения: окисление *анетола* (или содержащих это соед. эфирных масел) хромовой смесью в присут. сульфаниловой к-ты или озоном; окисление метилового эфира *п*-крезола *п*-$CH_3OC_6H_4CH_3$ действием MnO_2, $KMnO_4$, $K_2S_2O_8$ (в присут. солей Cu^{2+} или Ag^+ и оксалатов щелочных металлов) или электрохим. способом. А. а. применяют как душистое в-во в парфюмерии, ароматизатор пищ. эссенций и в синтезе нек-рых лек. препаратов (билитраст, бетазин). $ЛД_{50}$ 1,51 г/кг (крысы, перорально). Т. всп. 108 °С, т. воспл. 121 °С, т. самовоспл. 258 °С, КПВ 0,35–0,85%. *Л А Хейфиц*

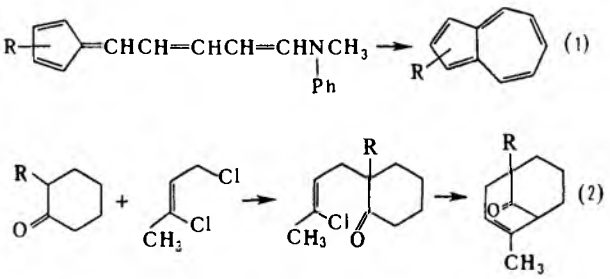
АННЕЛИ́РОВАНИЕ (от лат. annellus, anellus – колечко) (аннулизация), пристраивание карбо- или гетероцикла к существующей циклич. системе. Наиб. распространено А. по Робинсону, напр.:



При склонности исходного винилкетона к полимеризации используют иодметилат соответствующего основания Манниха (р-ция Робинсона – Манниха), напр.:



Др. примеры А.– р-ции Хафнера (ур-ние 1) и Вихтерле (2):



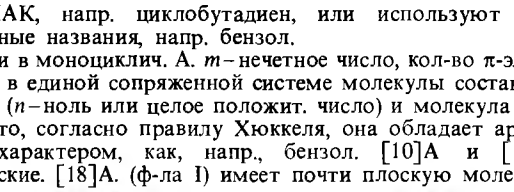
См. также *Пшорра синтез, Эльбса реакция.*

А. широко используют в синтезе стероидов, терпеноидов, полициклич. красителей. *Г В Крышталь*

АННУЛЕ́НЫ (от лат. annulus, anulus – колечко), моноциклич. углеводороды с системой сопряженных двойных связей общей ф-лы $(CH)_{2m}$, где $m \geqslant 2$, их производные, а также би- и полициклич. соединения, содержащие аннуленовый цикл. В более узком смысле к А. относят только макроциклы ($m \geqslant 5$).

В названиях А. число атомов С в цикле обозначают цифрой в квадратных скобках, напр. [14]А – циклотетрадекагептаен. Низшие А. обычно называют по номенклатуре ИЮПАК, напр. циклобутадиен, или используют тривиальные названия, напр. бензол.

Если в моноциклич. А. m – нечетное число, кол-во π-электронов в единой сопряженной системе молекулы составляет $4n + 2$ (n – ноль или целое положит. число) и молекула плоская, то, согласно правилу Хюккеля, она обладает ароматич. характером, как, напр., бензол. [10]А и [14]А. неплоские. [18]А. (ф-ла I) имеет почти плоскую молекулу,



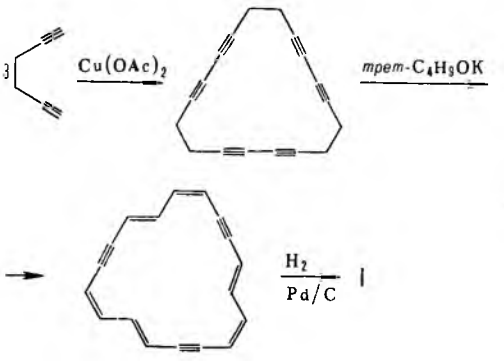
I II III

обладает повыш. устойчивостью и для него известны некрые р-ции электроф. замещения, характерные для бензола. Если m – четное число, то кол-во π-электронов равно $4n$, и, имея плоскую молекулу, соед. может проявлять антиароматич. св-ва, т.е. обладать в осн. состоянии повыш. энергией по сравнению с энергией, рассчитанной или найденной для модельной системы. К таким аннуленам относится крайне неустойчивый циклобутадиен, содержащий делокализованную систему двойных связей. Циклооктатетраен (II) и [16]А. (III) из-за неплоских молекул не обладают антиароматичностью и ведут себя как обычные полиолефины.

Для многих А. характерна флуктуация структуры, сопровождающаяся обменом между внутр. и внеш. протонами.

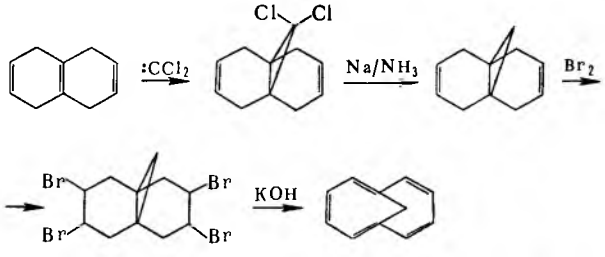
Методы синтеза А.:

1. Окислит. сочетание терминальных диацетиленов с послед. изомеризацией и гидрированием тройных связей (метод Зондхаймера):

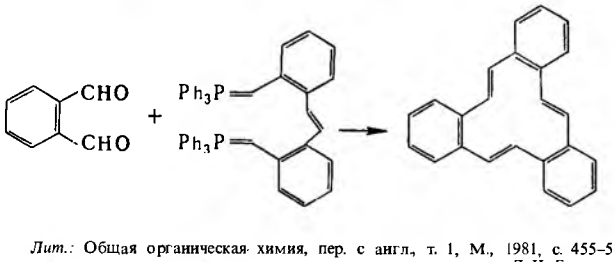


2. Фотохим. изомеризация *цис*-димера циклооктатетраена с образованием [16]А.

3. Синтез мостиковых [10]А. и [14]А. из конденсиров. углеводородов путем расширения 6-членного цикла до 7-членного в результате присоединения карбена по связи C=C, общей для двух циклов, и рядом послед. превращений:



4. Синтез по Виттигу:



Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 1, М., 1981, с. 455–511.

Л.И. Беленький.

АНО́ДНАЯ ЗАЩИ́ТА, см. *Электрохимическая защита.*

АНО́ДНОЕ ОКСИДИ́РОВАНИЕ, см. *Электрохимическая обработка металлов.*

АНО́ДНОЕ РАСТВОРЕ́НИЕ металла, электрохим. окисление металла в р-ре или расплаве электролита с образованием р-римых продуктов и отводом освобождающихся электронов во внеш. цепь. В общем виде этот процесс можно записать след. образом:

$$M \rightarrow M^{n+} + ne,$$

где M – атом металла, n – число освобождающихся электронов. В соответствии с законами Фарадея, в отсутствие др. электродных р-ций зависимость между скоростью окисления металла V [г/(см^2·с)] и плотностью анодного тока i имеет вид:

$$V = \frac{1}{F} N_э i,$$

где F – постоянная Фарадея, $N_э$ – хим. эквивалент металла.

А.р. лежит в основе размерной электрохим. обработки металлов и сплавов и их электрополировки, анодного упрочнения металлич. материалов путем удаления с повсти тонких механически деформиров. слоев, использования р-римых анодов при электрохим. рафинировании металлов и в гальванотехнике. От А.р. в значит. мере зависят эксплуатац. характеристики гальванич. элементов и аккумуляторов, а также коррозионное поведение конструкц. металлич. материалов.

Важнейшие характеристики А.р. – зависимость i от электродного потенциала E и частная производная обратной зависимости ($\partial E/\partial i$), наз. поляризуемостью и являющаяся техн. характеристикой растворяющихся анодов. Указанные зависимости могут иметь концентрац. или кинетич. (активационную) природу. Какой из случаев реализуется на практике, зависит от соотношения между i при данном E и током обмена i_0, т.е. плотностью тока при равновесном потенциале, когда она в точности равна плотности тока обратного процесса – катодного осаждения металла. При $i < i_0$ скорость А.р. лимитируется скоростью отвода продуктов окисления от пов-сти электрода в объем р-ра; потенциал металла сохраняет равновесное значение по отношению к его ионам в приповерхностном слое р-ра и выражается ур-нием Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}],$$

где E_0 – стандартный электродный потенциал, $[M^{n+}]$ – приповерхностная концентрация ионов металла, T – абс. т-ра, R – газовая постоянная. Одиако, оставаясь равиовесным, потенциал меняется, т.к. $[M^{n+}]$ у пов-сти возрастает пропорционально скорости А.р. (т.е. плотности тока i). Соотв. зависимость E от i описывается ур-нием:

$$E = \ln K + \frac{RT}{nF} \ln i, \text{ или } i = K \exp\left(\frac{nFE}{RT}\right),$$

где K – эмпирич. коэффициент. Это ур-ние м.б. нарушено, когда будет достигнут предел р-римости соли, образуемой металлом с одним из анионов электролита, и $[M^{n+}]$ перестанет расти. Если образующийся при этом осадок рыхлый и заметно не препятствует прохождению тока, то далее металл становится практически неполяризуемым. Такова, напр., природа неполяризуемости отрицат. пластины свинцового аккумулятора.

В водных р-рах электролитов поляризуемость описанного концентрац. типа характерна для переходных металлов I и II групп (Ag, Cu, Zn, Cd), к-рым свойственны высокие значения i_0. Ее важнейшая особенность – зависимость E не только от i, но и от интенсивности перемешивания р-ра.

При $i > i_0$ растворение протекает с кинетич. контролем, т.е. лимитируется собственно электрохим. стадией – переносом заряженной частицы через границу металл – р-р, и его скорость изменяется с потенциалом E по закону:

$$i = K \exp\left(\frac{\beta nFE}{RT}\right),$$

где $\beta \ll 1$ – т. наз. коэф. переноса. Этот тип поляризуемости особенно характерен для переходных металлов VIII группы (Fe, Ni, Co и др.), к-рые отличаются низкими значениями i_0.

На лимитирующую стадию, а значит, и на весь процесс может сильно влиять предшествующая ей стадия адсорбционного и хим. взаимод. поверхностных атомов металла с компонентами р-ра (молекулами р-рителя, анионами электролита). С учетом этой стадии механизм и скорость А. р. можно выразить таким образом:

$$M + mA \rightarrow M(A)_m \rightarrow MA_m^{n+} + ne$$

$$i = K_1 [A^m] \exp\left(\frac{\beta n F E}{RT}\right),$$

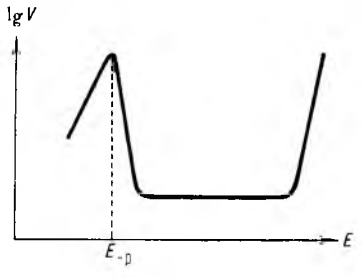
где А – адсорбирующийся компонент р-ра, m – число его молекул, участвующих в процессе, K_1 – константа. В зависимости от условий адсорбция может стимулировать или ингибировать А. р. (m м. б. положительным или отрицательным). Соотв. введение в р-р или удаление из него адсорбирующихся компонентов – один из эффективных методов регулирования скорости А. р. в технике. Стимуляторы широко используют в технологии размерной электрохим. обработки металлов, а также для снижения поляризуемости растворяющихся анодов. Использование ингибиторов А. р. – один из важных методов защиты металлов от коррозии (см. *Ингибиторы коррозии*).

А. р., конечными продуктами к-рого являются многовалентные катионы или их комплексы, протекает, как правило, через ряд одноэлектронных стадий ($n = 1$), каждая из к-рых в зависимости от условий может оказаться лимитирующей. При этом промежут. ионы металла низких степеней окисления нередко доокисляются до устойчивого состояния не только (а иногда не столько) электрохимически, но и в результате непосредственного взаимод. с окислит. компоиентой р-ра (молекулы растворенного кислорода, ионы H^+), напр. по р-ции:

$$M^+ + (n-1)H^+ \rightarrow M^{n+} + \left(\frac{n-1}{2}\right)H_2$$

В подобных случаях итоговая скорость А. р. может существеино превосходить величину, рассчитанную только по току.

Нередко А. р. осложняется вторичными явлениями. Так, образование на пов-сти растворяющегося металла фазовых или адсорбционных солевых или оксидных слоев приводит к пассивации А. р. (см. *Пассивность металлов*), к-рая проявляется в ослаблении зависимости его скорости от потенциала, в достижении предельной плотности тока растворения, а иногда и в изменении типа зависимости. В водных средах повыш. склонностью к пассивации отличаются мн. переходные металлы (Mo, Cr, Ni, Fe и др.). Для них характерен критич. потенциал $E_{кр}$, зависящий от природы металла и pH р-ра. При достижении $E_{кр}$ обычное увеличение скорости А. р. сменяется ее резким снижеиием, иногда до неск. порядков величины. После этого в большом интервале значеиий потенциала скорость А. р. сохраняется постоянной, а затем снова начинает экспоненциально расти с потенциалом (см. рис.). Последнее явленне, известное как перепассивация, обусловлено новым анодным процессом (окислением металла до ионов высшей валентности), к-рый лежит в основе электрохим. технологии получения высших кислородных соед. ряда металлов, напр. Mn, Cr. При А. р. сплава возможен неравномерный переход его компонентов в р-р, т. е. избирательное растворение одних компонентов и обогащение поверхностного слоя сплава другими.



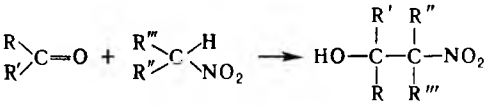
Зависимость логарифма скорости анодного растворения от электродного потенциала.

Лит.: Колотыркин Я. М., «Природа», 1979, № 11, с. 2–13; его же, «Защита металлов», 1983, т. 19, № 5, с. 675–85; Основы теории и практики электрохимической обработки металлов и сплавов, М., 1981.

Я. М. Колотыркин.

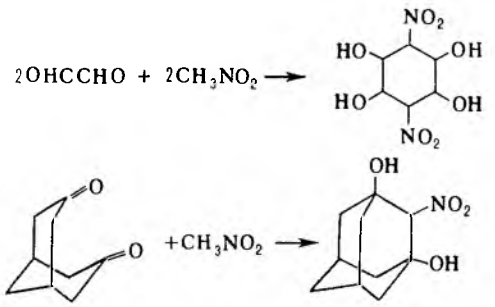
АНОМЕ́РНЫЙ ЭФФЕ́КТ, см. *Конформационный анализ.*

АНРИ РЕАКЦИИ. 1. Получение β-нитроспиртов присоединением первичных или вторичных иитроалканов к карбонильным соед., обычно в присут. оснований, напр.:

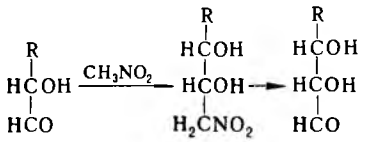


При использовании первичных нитроалканов образующиеся нитроспирты могут снова вступать в А. р. При этом из нитрометана возможен синтез трехатомных спиртов, из др. первичных нитроалканов – двухатомных. Реакц. способность вторичных нитроалканов ниже, чем первичных.

Использование дикарбонильных соед. позволяет осуществлять циклизацию, напр.:



В сочетании с р-цией Нефа (синтез карбонильных соед. из нитросоединений) А. р. применяют для удлинения углеродной цепи на 1–2 звена при получении углеводов (т. наз. р-ция Соудена–Фишера):



Побочные процессы при А. р. – дегидратация β-нитроспиртов (особенно при использовании кетонов и жирноароматич. альдегидов), а также р-ция Нефа (при выделении конечного продукта).

В р-цию, подобную А. р., вступают нитроолефины, не содержащие двойной связи в α-положении, с гидросульфитными производными альдегидов $RCH(OH)SO_3Na$ (т. наз. р-ция Камле).

Р-ция открыта Л. Анри в 1895.

Лит.: Химия нитро- и нитрозогрупп, пер. с англ., т. 2, М., 1973, с. 63–65; Химия алифатических и алициклических нитросоединений, М., 1974, с. 62–73; Summers L., «Chem. Revs.», 1955, v. 55, № 2, p. 301–53.

2. Синтез α-галогенэфиров действием галогеноводорода на смесь эквимолекулярных кол-в альдегида и первичного или вторичного спирта при т-рах от −5 до 0 °С:

$$RCHO + R'OH + HHal \rightarrow RCH(OR')Hal.$$

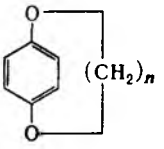
Выход р-ции (70–100%) возрастает с увеличением длины углеродной цепи альдегида и при применении водоотнимающих ср-в (напр., Na_2SO_4, $CaCl_2$). Вместо галогеноводорода м. б. использованы PCl_5, $SOCl_2$ и т. п. Побочные продукты – алкилгалогениды, виниловые эфиры и ацетали.

Р-ция открыта Л. Анри в 1893.

Лит.: Поконова Ю. В., Химия и технология галогенэфиров, Л., 1982.

Д. И. Махоньков.

А́НСА-СОЕДИНЕ́НИЯ (от франц. anse – петля), соединения, в молекулах к-рых атомы в *пара*-положениях ароматич. кольца связаны цепью атомов, как, напр., в простых эфирах гидрохиинона (см. ф-лу; $n = 8, 9$).



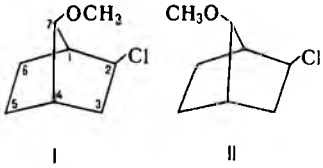
АНТИ..., СИН... (греч. anti- – приставка, означающая противоположность; греч. syn- – приставка, означающая совместность), приставки, обозначающие: 1) геометрич. изомеры с двойной связью $>C{=}N-$ и $-N{=}N-$. Напр., в изомерах бензальдоксима «*син*» указывает на сближенность расположения атома Н и группы ОН, «*анти*» – на удаленность:



син, или (*E*) *анти*, или (*Z*)

В соответствии с правилами ИЮПАК (см. *Номенклатура стереохимическая*) вместо этих приставок используют (*E*)- и (*Z*)-обозначения.

2) Положение заместителя у мостикового атома бициклоалканов; напр., в *син*-изомере 7-метокси-2-хлорбицикло[2.2.1]гептана (ф-ла I) заместитель в положении 7 повернут в сторону главной ветви, имеющей самую низкую нумерацию, в *анти*-изомере (II) – в противоположную сторону.



I II

АНТИАЛКОГО́ЛЬНЫЕ СРЕ́ДСТВА, ослабляют влечение к потреблению спиртных напитков, а также используются для лечения больных алкоголизмом.

Нейрохим. механизмы формирования патологич. влечения к алкоголю неизвестны, поэтому отсутствуют специфич. ср-ва, подавляющие это влечение. Осн. метод лечения основан на выработке непереносимости алкоголя при действии определенных в-в. Среди таких А. с. выделяют две группы: 1) ингибирующие фермент альдегиддегидрогеназу (напр., *тетурам*), что приводит к увеличению содержания в организме ацетальдегида при приеме алкоголя. При этом у больного краснеет лицо, учащается сердцебиение, затрудняется дыхание, возникает ряд др. тяжелых побочных явлений; 2) обладающие рвотным действием и способствующие формированию условнорефлекторной связи между запахом и вкусом алкоголя и появлением рвоты (напр., *апоморфин*).

Для лечения больных алкоголизмом, у к-рых злоупотребление алкоголем вызывает психич. нарушения, применяют *нейролептические средства, антидепрессанты, транквилизаторы*.

При абстинентных состояниях используют ср-ва с выраженным седативно-снотворным и транквилизирующим действием (барбитураты, транквилизаторы бензодиазепинового ряда, *пирацетам*), а также антагонисты (действуют подобно естеств. передатчикам нервного возбуждения) адренергич. и дофаминергич. рецепторов, напр. *клофелин*.

К в-вам, улучшающим общее состояние больных алкоголизмом, относятся витамины группы В и общеукрепляющие ср-ва.

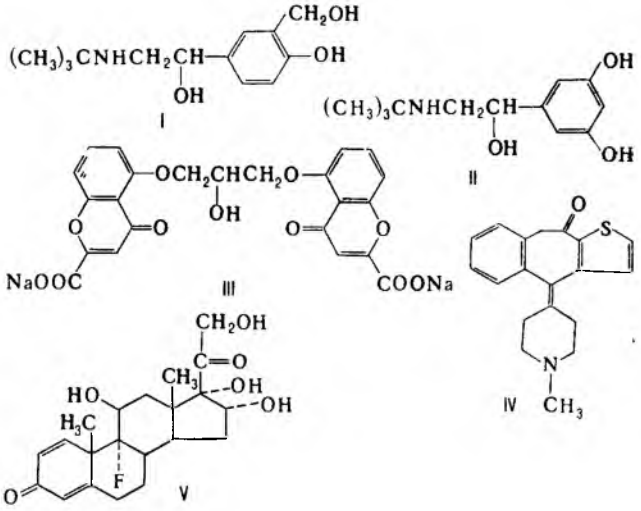
Лит.: Бокий И. В., Лапин И. П., Алкогольный абстинентный синдром, Л., 1976; Буров Ю. В., в кн.: Фармакология экспериментального алкоголизма, М., 1982, с. 7–27; Машковский М. Д., Лекарственные средства, 9 изд., т. 2, М., 1984, с. 195–98.

Ю. В. Буров.

АНТИАЛЛЕРГИ́ЧЕСКИЕ СРЕ́ДСТВА, подавляют клинич. проявления аллергии. По механизму действия различают четыре осн. группы А. с.: 1) угнетающие выработку аллергич. антител; 2) подавляющие высвобождение медиаторов из клеток-мишеней аллергии (тучных клеток и базофилов); 3) обладающие антагонистич. действием по отношению к медиаторам аллергии; 4) снижающие возбудимость эффекторных тканей – точек приложения действия медиаторов аллергии. Большинство А. с. могут быть отнесены одновременно к неск. группам.

К первой группе принадлежат модифициров. формы аллергенов (толерогены), представляющие собой конъюгаты низкомол. компонентов аллергенов с неиммуногенными носителями (изологичным γ-глобулином, поливиниловым спиртом, полиэтиленгликолем). Толерогены тормозят образование аллергич. антител иммуноглобулина *E*.

К А. с. второй группы принадлежат препараты, повышающие содержание в клетках циклич. аденозин-3′,5′-монофосфата, – активаторы адеиилатциклазы и ингибиторы фосфодиэстеразы. К этой группе относятся в-ва, влияющие на циклооксигеназный и липоксигеиазный пути обмена арахидоновой к-ты, препараты, тормозящие поступление в клетки-мишени ионов Ca^{2+}, необходимых для секреции из этих клеток медиаторов. Среди активаторов аденилатциклазы клииич. применение имеют лишь стимуляторы β-адренергич. рецепторов. Из них салбутамол (ф-ла I) и тербуталин (II) обладают наиб. избират. действием и используются при бронхиальной астме.



I II III IV V

Из ингибиторов фосфодиэстеразы при бронхиальной астме применяют гл. обр. теофиллин, действие к-рого связано не только с его антифосфодиэстеразиой активностью, но и с блокадой адениновых рецепторов, усилением синтеза и секреции катехоламинов из надпочечников, угнетением транспорта ионов Ca^{2+} в клетки, что приводит к расслаблению гладкой мускулатуры бронхов и торможению секреции медиаторов аллергии. К этой группе А. с. относятся также кромолин-натрий, или интал (III), и кетотифен (IV). Первый используется для лечения бронхиальной астмы, конъюнктивитов, ринитов, аллергич. поражений желудочно-кишечного тракта. Препарат при длительном его применении оказывает стабилизующее действие на тучные клетки. Кромолин-натрий не влияет на секрецию медиаторов из базофилов; в организме не метаболизируется. Кетотифен не только тормозит секрецию медиаторов из клеток-мишеней, но и обладает антигистаминным действием, слабой антифосфодиэстеразной активностью, задерживает поступление ионов Ca^{2+} в тучные клетки. Используется при лечении крапивницы, отеков Квинке, ринитов, конъюнктивитов, бронхиальной астмы.

Среди антагонистов медиаторов аллергии, составляющих третью группу А. с., широко используют лишь блокаторы H_1-рецепторов (см. *Антигистаминные средства*), гл. обр. для подавления аллергич. проявлений на коже и слизистых оболочках.

К А. с. четвертой группы относят специфич. антагонисты медиаторов, препараты, подавляющие общую возбудимость этих тканей, напр. стимуляторы β-рецепторов и антагонисты фосфодиэстеразы, расслабляющие гладкую мускулатуру, а также глюкокортикостероиды. Действие последних обусловлено их противовоспалит. св-вами, торможе-

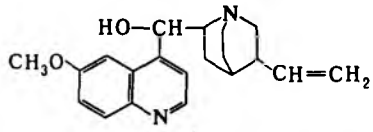
нием высвобождения медиаторов аллергии и синтеза простагландинов, усилением β-адренергич. эффектов посредством повышения плотности β-рецепторов. Наиб. широко применяют преднизолон (см. *Кортикоиды*) и его производные, в частности триамцинолон (V) и *дексаметазон*.

Лит Частная аллергология, под ред А Д Адо, М, 1976, Гущин И С, Немедленная аллергия клетки, М, 1976, Katz D H, «Immunology», 1980, v 41, № 1, p 1–24

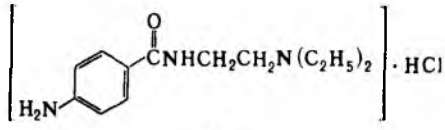
И С Гущин

АНТИАРИТМИ́ЧЕСКИЕ СРЕ́ДСТВА, нормализуют ритм сердечной деятельности. По механизму действия делятся на четыре группы.

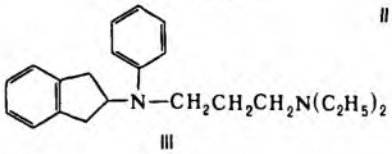
А.с. первой группы непосредственно влияют на электрофизиол. процессы в клетках миокарда. Они оказывают преимуществ. влияние на импульсообразование, возбу́димость миокарда и проводящую систему сердца. К этой группе относятся, напр., хинидин (ф-ла I), новокаинамид (II), априндин (III), ксикаин (IV), токаинид (V), мексилетин (VI), дифенин (VII), дизопирамид (VIII), аймалин (IX), этмозин (X).



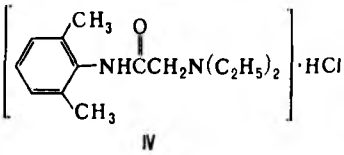
I



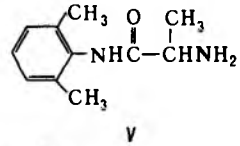
II



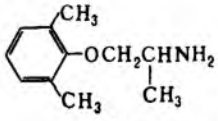
III



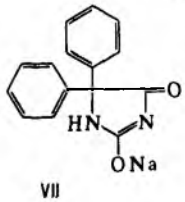
IV



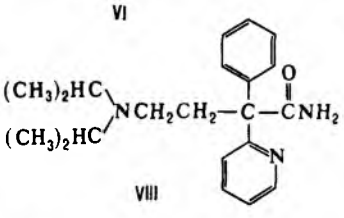
V



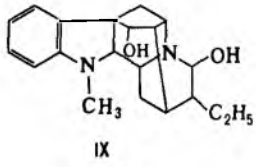
VI



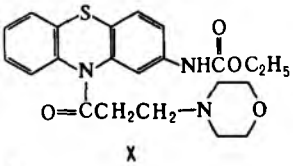
VII



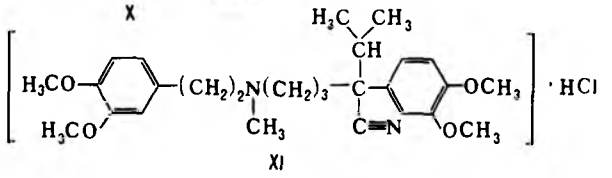
VIII



IX



X



XI

А.с. второй группы снижают тонус симпатич. иннервации сердца. Они блокируют аритмогенное действие катехоламинов, к-рые усиливают автоматизм сердечной деятельности, скорость распространения возбуждения через предсердно-желудочковый узел, изменяют соотношение ионов Na и K в клетках сердечной мышцы. К этой группе относятся кардиоселективные β-*адреноблокирующие средства*.

А.с. третьей группы (напр, *амиодарон*) задерживают реполяризацию клеточных мембран миокарда, что приводит к удлинению времени его пониж. возбудимости.

Действие препаратов четвертой группы связано с торможением поступления ионов Ca внутрь клеток миокарда, что приводит к ослаблению адренергич. влияния на сердце. А.с. этой группы (напр., верапамил XI) уменьшают частоту сердечных сокращений, расширяют коронарные артерии.

Лит Чазов Е И, «Кардиология», 1975, т 15, № 1, с 5–10, Дощицин В Л, там же, 1979, т 19, № 8, с 116–21, Anderson J L [a o], «Drugs», 1978, v 15, № 4, p 271–309, Hauswirth O, Singh B N, «Pharm Rev», 1978, v 30, № 1, p 5–63.

К А Зайцева

АНТИБИО́ТИКИ (от греч. anti- – приставка, означающая противодействие, и bios – жизнь), в-ва, синтезируемые микроорганизмами, и продукты хим. модификации этих в-в, избирательно подавляющие рост патогенных микроорганизмов, низших грибов, а также нек-рых вирусов и клеток злокачеств. новообразований.

Описано более 6 тыс. прир. А., однако широко применяются только ок. 50. При определении эффективности А. учитывают их антимикробную активность в организме, скорость развития устойчивости у микроорганизмов в ходе лечения, степень проникновения в очаги поражения, возможность создания терапевтич. концентраций в тканях и жидкостях больного и продолжительность их поддержания, сохранение действия в разл. условиях.

Большинство А. получают в пром-сти микробиол. синтезом – в ферментерах на спец. питательных средах. Синтезированные микроорганизмами А. извлекают и подвергают хим. очистке с использованием разл. методов. Осн. продуценты А. представляют собой почвенные микроорганизмы – лучистые грибы (актиномицеты), плесневые грибы и бактерии. Молекулы прир. А. не всегда обладают удовлетворит. химиотерапевтич. и фармакологич. св-вами. Кроме того, широкое распространение получили резистентные формы микроорганизмов, обладающие способностью разрушать А., гл. обр. путем воздействия на них своими ферментами. Поэтому осн. направление создания новых А. – хим. и микробиол. модификации прир. А. и получение т. наз. полусинтетич. А. Описано ок. 100 тыс. полусинтетич. А., однако лишь нек-рые обладают ценными для медицины св-вами. Ряд прир. А., особенно бензилпенициллин, цефалоспорин, рифамицин, используют гл. обр. для получения полусинтетич. производных.

Для ряда А. разработаны методы полного хим. синтеза, к-рые, однако, сложны и экономически не обоснованы. Лишь *левомицетин*, хлорамфеникол и *циклосерин* получают синтетически.

А. принадлежат к самым разл. классам хим. соединений – аминосахарам, антрахинонам, гликозидам, лактонам, феназинам, пиперазинам, пиридинам, хинонам, терпеноидам и др. Наиб. значение имеют β-*лактамные антибиотики* (пенициллины и цефалоспорины), макролидные антибиотики (см. *Макролиды*), *ансамицины, аминогликозидные антибиотики, тетрациклины, пептидные антибиотики, антрациклины*.

По молекулярному механизму действия различают след. группы А.: 1) ингибиторы синтеза клеточной стенки микроорганизмов (пенициллины, циклосерин и др.); 2) ингибиторы ф-ций мембран и обладающие детергентными св-вами (полиены, новобиоцин и др.); 3) ингибиторы синтеза белка и ф-ций рибосом (тетрациклины, макролидные антибиотики и др.); 4) ингибиторы метаболизма РНК (напр., актиномицины, антрациклины) и ДНК (митомицин С,

стрептонигрин). Знание механизма действия А. позволяет судить не только о направленности химиотерапевтич. эффекта («мишень» А.), но и о степени его специфичности. Так, β-лактамные А. воздействуют гл. обр. на пептидогликан – опорный полимер клеточной стенки бактерий, отсутствующий у животных и человека, что определяет высокую избирательность этих А.

По направленности (спектру) действия различают след. А.: 1) активные в отношении грамположит. микроорганизмов – макролидные антибиотики, линкомицин, фузидин и др.; 2) широкого спектра действия, т. е. активные в отношении как грамположительных, так и грамотрицат. микроорганизмов,– тетрациклины, аминогликозиды и др.; 3) противотуберкулезные – стрептомицин, канамицин, рифампицин, циклосерин и др.; 4) противогрибковые – гл. обр. полиены, напр. нистатин, леворин, гризеофульвин; все они действуют на цитоплазматич. мембрану патогенных грибов; эффективны при микозах разл. этиологии; 5) активные в отношении простейших – трихомицин, паромомицин; 6) противоопухолевые – актиномицины, антрациклины, *блеомицины*; ингибируют синтез нуклеиновых к-т; как правило, применяются в комплексе с др. препаратами (в т. ч. гормональными) наряду с лучевой терапией и оперативным лечением. Ряд А., в частности производные рифамицина, обладают противовирусной активностью, но не используются при лечении заболеваний вирусной этиологии.

При длит. применении нек-рые А. могут оказывать токсич. действие на центр. нервную систему, слуховой нерв и т. п., подавлять иммунобиол. р-ции организма, вызывать аллергич. р-ции. По выраженности побочных явлений А. не превосходят др. группы лек. ср-в.

А. применяются для лечения болезней человека и животных, защиты растений, в животноводстве для улучшения роста и развития молодняка (добавки А. к кормам), в пищ. пром-сти при консервировании продуктов. Однако их бесконтрольное применение может привести к нежелат. последствиям, прежде всего к распространению устойчивых к А. возбудителей внехромосомной природы, к-рые вызывают тяжелые болезни человека, а также к аллергич. р-циям вследствие остаточных кол-в А. в пищ. продуктах. Законодательством ряда стран запрещено или ограничено применение одних и тех же А. в медицине, животноводстве и пищ. пром-сти. Нек-рые А. широко используют при биохим. и молекулярно-биол. исследованиях как специфич. ингибиторы определенных метаболич. процессов в клетках живых организмов.

Наряду с развитием традиц. способов создания новых А. (поиск микроорганизмов-продуцентов, модификации прир. А.) все большее место в решении этой задачи занимают методы генетич. инженерии и совр. биотехнологии.

Лит.: Антибиотики, Л., 1970; Сазыкин Ю. О., Биохимические механизмы резистентности к ингибиторам белкового синтеза, М., 1972; Молекулярные основы действия антибиотиков, пер. с англ., М., 1975; Навашин С. М., Фомина И. П., Рациональная антибиотикотерапия, 4 изд., М., 1982.

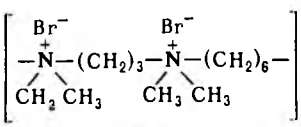
С. М. Навашин.

АНТИГЕМОРРАГИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА (от греч. anti– приставка, означающая противодействие, и haimorrhagia – сильное кровотечение) (кровоостанавливающие средства, гемостатич. средства), способствуют остановке кровотечений при непосредств. контакте с кровоточащими тканями (А. с. местного действия) или при поступлении в кровь (резорбтивные). Различают специфич. и неспецифич. А. с. Первые устраняют нарушения гемостаза, к-рый стал причиной кровоточивости; вторые останавливают кровотечения разл. происхождения.

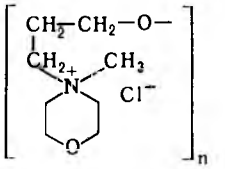
К специфич. А. с. местного действия относятся компоненты свертывающей системы крови – тромбин и тромбопластин, оказывающие прямое влияние на гемокоагуляцию. Эти в-ва выделяют из плазмы крови человека. Используют также комбиниров. препараты, содержащие помимо кровоостанавливающих антисептические, обезболивающие и (или) др. ср-ва. Пример неспецифич. А. с. местного действия – губка из нативной плазмы крови человека и тромбопластина.

Многие А. с. резорбтивного действия способствуют остановке кровотечений косвенным путем, меняя ф-ции того или иного органа (ткани). Наиб. распространенные влияют преим. на свертывание крови, фибринолиз, клеточный гемостаз, состояние стенки сосудов. Выделяют след. группы специфич. А. с. резорбтивного действия.

1) Антагонисты *гепарина*, к-рые устраняют антикоагулянтное действие последнего. Практич. применение нашли препараты протамина, нек-рые синтетич. полимеры, напр. полибрен (ф-ла I), убиквин (II), и основные красители (азур А, толуидиновый синий и др.). Эти в-ва образуют с гепарином малодиссоциирующие соединения.



I



II

2) Препараты витамина К (производные 2-метил-1,4-нафтохинона, наз. также витамином K_3). Активность проявляют те соед. этой группы, молекулы к-рых содержат углеродную цепь в положении 3 нафтохинонового кольца. Наиб. активные А. с. – препараты витаминов K_1 и K_2. Используют также водорастворимые производные витамина K_3, напр. викасол.

3) Ингибиторы фибринолиза – снижают фибринолитич. активность крови и тканей. По структуре и механизму действия различают: а) синтетич. карбоновые к-ты (в т. ч. аминокислоты), напр. ε-аминокапроновая к-та, 4-аминометилбензойная к-та $H_2NCH_2C_6H_4COOH$, 4-аминометилциклогексанкарбоновая к-та $H_2NCH_2C_6H_{10}COOH$; эти к-ты влияют в большей степени на активаторы профибринолизина; б) ингибиторы протеаз прир. происхождения, напр. трасилол, пантрипин (получают из поджелудочной железы крупного рогатого скота); эти в-ва гл. обр. тормозят действие уже активированного циркулирующего фибринолизина (плазмина).

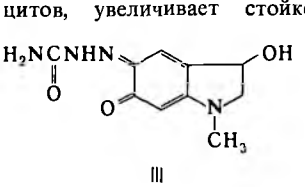
4) Факторы свертывания крови, напр. протромбин.

5) Препараты глюкокортикоидов (гл. обр. гидрокортизона и кортизона).

6) Фибриноген, к-рый применяют в сочетании с другими А. с.

7) Соли Са (хлорид, глюконат, лактат), к-рые стимулируют гемокоагуляцию, индуцируют агрегацию тромбоцитов, уменьшают проницаемость сосудов.

К неспецифич. А. с. резорбтивного действия относят, в частности, этамзилат (2,5-дигидроксибензолсульфонат диэтиламмония), добезилат-кальций (2,5-дигидроксибензолсульфонат кальция) и серотонин [3-(2-аминоэтил)-5-гидроксииндол]. Первые два соед. понижают проницаемость и ломкость капилляров, активируют тромбоциты, уменьшают активность кининов и фермента гиалуронидазы. Серотонин сужает сосуды, повышает агрегацию тромбоцитов, увеличивает стойкость капилляров. К неспецифич. А. с. относятся также адроксон (III), *биофлавоноиды* (в частности, рутин и кверцетин), гемофобин (р-р пектинов в водном NaCl), желатин (продукт частичного гидролиза коллагена, содержащегося в хрящах и костях животных), препараты лагохилуса опьяняющего, крапивы двудомной, тысячелистника, водяного перца и др.



III

Лит.: Люсов В. А., Белоусов Ю. Б., Бокарев И. Н., Лечение тромбозов и геморрагий в клинике внутренних болезней, М., 1976; Грицюк А. И., Лекарственные средства и свертываемость крови, К., 1978; Актуальные проблемы гемостазиологии, под ред. Б. В. Петровского, Е. И. Чазова, С. В. Андреева, 2 изд., М., 1981.

К. М. Лакин.

АНТИГЕ́НЫ (от греч. anti- – приставка, означающая противодействие, и -genes – рождающий, рожденный), орг. в-ва, способные реагировать с рецепторами лимфоцитов иммунной системы и стимулировать тем самым иммунный ответ организма. Характер такого ответа (напр., синтез антител, с к-рыми соответствующий А. способен образовывать комплекс, клеточный иммунитет, аллергия) зависит от хим. природы А., генетич. особенностей организма и мн. др. факторов. Иногда способность А. вызывать иммунные реакции в организме называется иммуногенностью, а вступать в р-цию с соответствующим антителом – антигенностью.

Наиб. высокоиммуногенные А. – белки и полисахариды. Иммунные р-ции могут также вызывать нуклеиновые к-ты и липиды, входящие в состав липидо-белковых комплексов. Среди искусств. А. различают модифицированные, получаемые в результате хим. модификации того или иного в-ва, чаще всего белковой природы, и полностью синтетические.

Как правило, А. чужеродны для внутр. среды организма. Однако при нек-рых нарушениях регуляции иммунной системы собственные белки и др. биополимеры могут вызывать иммунные р-ции. В-ва с большой мол. массой обычно являются активными А. В эксперименте чаще всего используют белки с мол. м. > 60 000. Однако иммунную систему могут стимулировать и низкомол. соед., напр. тритирозил-*п*-азобензоларсонат или глюкагон. Наличие заряженных групп в молекуле А. не обязательно; очень высокий заряд может снизить иммунный ответ.

А. взаимодействуют с рецепторами лимфоцитов и с антителами, определенными участками своей молекулы, т. наз. антигенными детерминантами, к-рыми собственно и определяется специфичность А. Впервые это было показано К. Ландштейнером, использовавшим в кач-ве А. белки с присоединенными к ним хим. группировками (т. наз. гаптенами). Животное в ответ на введение такого антигена образует антитела, специфичные не только к белку-носителю, но и к гаптену, к-рый является, т. обр., одной из антигенных детерминант использованного сложного А.

Все белки, изученные до сих пор, обладают антигенными св-вами. У белков различают линейные детерминанты, построенные из аминокислотных остатков, расположенных рядом в одном участке полипептидной цепи, и конформационные, к-рые слагаются из аминокислотных остатков разных участков одной или большего числа полипептидных цепей. Антитела, полученные при иммунизации данного животного определенным белком, могут реагировать, хотя и с небольшим сродством, с нек-рыми пептидами, выделенными из гидролизата этого белка. Такие пептиды, построенные из 5–7 остатков, часто располагаются на изгибах или выступающих отрезках пептидной цепи и, очевидно, являются детерминантами или их частями. Однако в иных условиях, напр. при иммунизации др. вида животного, могут образовываться антитела к иным участкам молекулы того же белкового А. Практически вся пов-сть белковых молекул обладает антигенными св-вами, она, т. обр., представляет собой сумму перекрывающихся детерминант, каждая из к-рых может вызывать иммунную р-цию или не вызывать ее в конкретных условиях. Последние определяются различиями в строении между белковым А. и собственными белками организма, а также регуляторными иммунными механизмами, находящимися под генетич. контролем. По-видимому, почти все детерминанты белков конформационно зависимы. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, антигенные детерминанты обладают повыш. подвижностью.

Гомополисахариды – декстран и леван стимулируют синтез антител у мышей и человека, но не у кролика и морской свинки. Детерминанта этих А. построена из 6–7 остатков моносахаридов. Антигенная структура полисахаридов в осн. определяется последовательностью мономеров и характером их связей, а не конформацией. А. микроорганизмов также м. б. полисахаридами или липополисахаридами. В-ва групп крови являются гликопротеинами; их антигенные св-ва определяются углеводным компонентом. К гликопротеинам относятся также опухолево-эмбриональные А. Детерминанты этих А. находятся в белковой части молекулы. Еще одна важная группа А. гликопротеиновой природы – А. главного комплекса гистосовместимости (они располагаются на пов-сти клеток). Их значимость определяется тем фактом, что они служат объектом узнавания для Т-лимфоцитов, к-рые несут регуляторную ф-цию, а также удаляют чужеродные клетки или же свои клетки, имеющие на пов-сти вирусные или другие А.

Получить иммунный ответ к нативным нуклеиновым к-там очень трудно. Синтез антител происходит, если эти к-ты содержат необычные минорные основания. Хороший А. – комплекс деиатурированной ДНК с метилированным альбумином. Антитела к нативной или денатурированной ДНК, а иногда и к двунитчатой РНК обнаруживаются в крови людей, больных системной красной волчанкой, а также у мышей и собак со сходными патологич. состояниями.

А., ответственные за аллергию (аллергены), – в-ва в осн. белкового происхождения, напр. белки пыльцы растений, молока, яиц, рыбы, или же нек-рые низкомол. в-ва (напр., лекарственные), присоединенные к белкам. Они способны запускать аллергич. р-ции, связываясь с антителами, расположенными на тучных клетках. Что именно делает в-во аллергеном, пока не ясно.

С исследовательскими целями широко применяют полностью синтетич. А., напр. полимеры аминокислот. Антитела к полипептидам из D-аминокислот не реагируют с полипептидами из L-аминокислот, и наоборот. Участок этих А., непосредственно контактирующий с антителами, состоит из 5–6 аминокислотных остатков. Синтезиров. участок белковой молекулы, будучи прикрепленным к макромолекулярному иосителю, может вызывать образование антител. При использовании синтетич. участков вирусных белков получаемые антитела нейтрализуют вирусную активность. Таким путем пытаются приготовить синтетич. вакцины, которые должны быть лишены мн. недостатков обычных вакцин. К синтетич. полинуклеотидам можно получить антитела, если использовать их в комплексе с метилированным альбумином. См. также *Иммуноглобулины, Интерлейкины.*

Лит.: Абелев Г. И., «Иммуиология», 1982, № 4, с. 5–12; The antigens, ed. by M. Sela, v. 1–5, N.Y., 1973–79; Kabat E. A., Structural concepts in immunology and immunochemistry, 2 ed., N.Y., 1976; Arnon R. [a.o.], «J. of Immunological Methods», 1983, v. 61, № 3, p. 261–73; Benjamin D.C. [a.o.], «Annual Reviews of Immunology», 1984, v. 2, p. 67–101; Tainer J.A. [a.o.], там же, 1985, v. 3, p. 501–36.

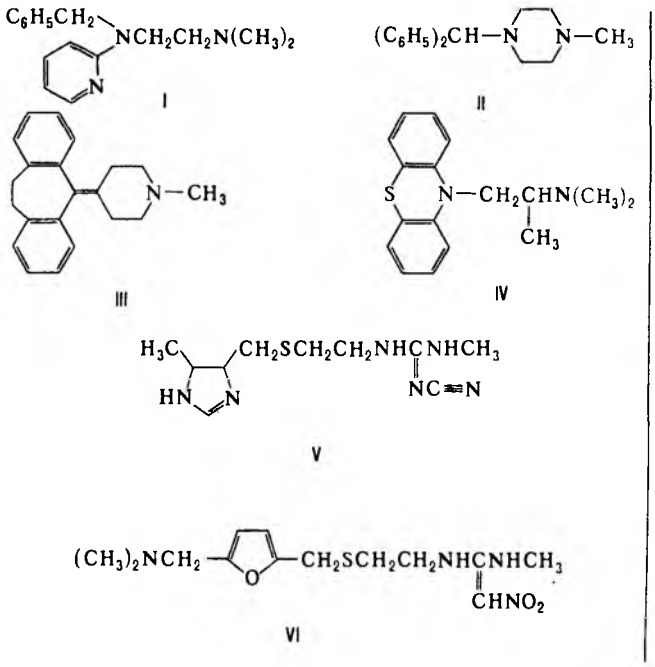
Р. С. Незлин.

АНТИГИСТАМИ́ННЫЕ СРЕ́ДСТВА (антагонисты гистамина), применяют для лечения аллергич. и др. заболеваний, в патогенезе к-рых определенную роль играет высвобождение гистамина. По фармакологич. св-вам А. с. делят на блокаторы гистаминовых рецепторов типа 1 (H_1-рецепторов) и типа 2 (H_2-рецепторов). Первые предотвращают вызываемые гистамином спастич. сокращения гладкой мускулатуры (бронхов, кишечника и др. органов), повышение проницаемости стенок сосудов, развитие отеков. Нек-рые препараты этой группы обладают также холинолитич. св-вами, являясь антагонистами серотонина, проявляют местноанестезирующую активность, оказывают противоукачивающее действие. Большинство из них вызывает угнетение центр. нервной системы и оказывает седативное действие.

К А. с. относятся трипеленнамин (ф-ла I), *димедрол*, циклизин (II), ципрогептадин (III), прометазин (IV), *фенкарол* и др.

Блокаторы H_1-рецепторов применяют при аллергич. р-циях, вызываемых пыльцой растений (поллиноз), употреблением нек-рых пищ. продуктов, лек. препаратов, ср-в бытовой химии и др.

Блокаторы H_2-рецепторов подавляют стимулирующее влияние гистамина на секрецию соляной к-ты желудком. К ним относятся циметидин (V) и ранетидин (VI), к-рые



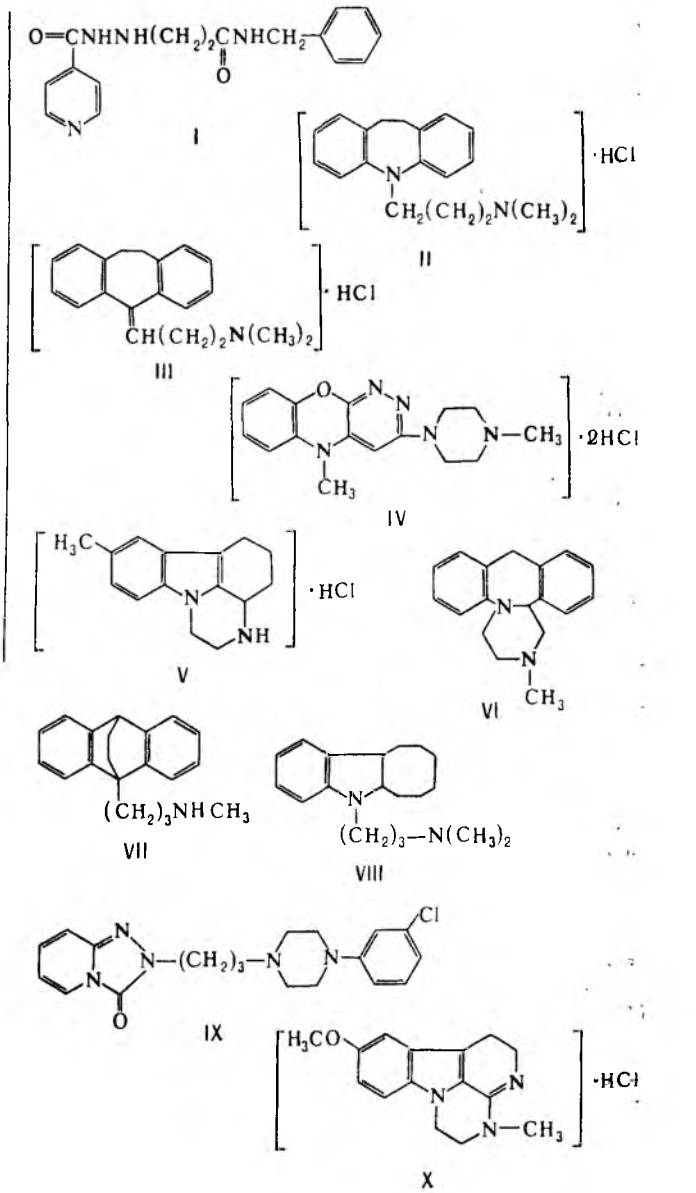
применяют при лечении язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 9 изд., т. 1, М., 1984, с. 307–20; Histamine H and Antihistaminics, ed. by M. Rocha e Silva, B., 1978 (Handbook of experimental pharmacology, v. 18/2).

М. Э. Каминка.

АНТИДЕПРЕССАНТЫ, препараты, улучшающие настроение и общее психич. состояние у больных, страдающих разными формами депрессий. Механизм действия окончательно не выяснен. Полагают, что в патогенезе депрессий важную роль играет уменьшение содержания в центр. нервной системе нейромедиаторов, особенно норадреналина и серотонина, и что применение А. приводит к увеличению содержания этих в-в в определенных отделах мозга. Действие А. может быть связано с уменьшением ферментативного распада содержащегося в мозге норадреналина и серотонина или (и) с торможением их обратного захвата нервными окончаниями, что приводит к повышению их концентрации в синаптич. щели и усилению их действия на постсинаптич. рецепторы. Активация адренергич. процессов мозга под влиянием накапливающегося норадреналина приводит, по-видимому, к уменьшению психич. и двигат. заторможенности, а усиление серотонинергич. процессов – к улучшению настроения (тимолептич. действие), уменьшению тревоги и напряженности. Полагают также, что действие А. связано с развивающимся под их влиянием адаптац. изменением в кругообороте нейромедиаторов и чувствительности к ним рецепторов мозга.

А. делят на препараты, ингибирующие моноаминоксидазу и тем самым тормозящие дезаминирование (инактивацию) норадреналина и серотонина, и препараты, к-рые блокируют обратный нейрональный захват этих медиаторов (т. наз. трициклич. А.). Осн. препараты первой группы – производные гидразина, из к-рых практич. применение имеет ниаламид (ф-ла I), второй группы – *имизин* (II), *амитриптилин* (III), а также азафен (IV). Получены также лек. ср-ва, отличающиеся по структуре и механизму действия от рассмотренных («типичных») А. К числу таких «атипичных» А. относятся *пиразидол* (V), миансерин (VI), людиомил (VII), иприндол (VIII), тразодон (IX), инказан (X) и др. Предполагают, что они влияют на чувствительность постсинаптич. рецепторов к действию нейромедиаторов. Большинство А. второй группы метаболизируются в организме с образованием деметилированных соед.: N-оксидов и глюкуронидов.

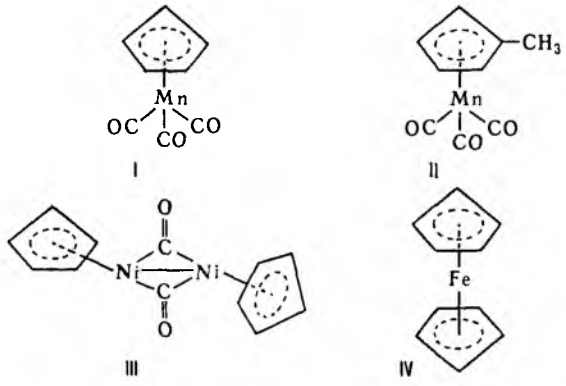


Лит.: Авруцкий Г. Я., Недува А. А., Лечение психически больных, М., 1981; Машковский М. Д., Андреева Н. И., Полежаева А. И., Фармакология антидепрессантов, М., 1983; Машковский М. Д., Лекарственные средства, 9 изд., т. 2, М., 1984, с. 90–103.

М. Д. Машковский

АНТИДЕТОНАТОРЫ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ, присадки, повышающие детонац. стойкость бензинов (см. также *Октановое число*). Наиб. эффективны тетраэтилсвинец, или ТЭС $(C_2H_5)_4Pb$, тетраметилсвинец $(CH_3)_4Pb$, трикарбонил(η-циклопентадиенил)марганец, или ЦТМ (ф-ла I), трикарбонил(η-метилциклопентадиенил)марганец, или метилЦТМ (II), димер карбонил(η-циклопентадиенил)никеля (III), ферроцен (IV) и др. Широко распространен только ТЭС, т. к. при использовании др. присадок в значительно бо́льших кол-вах образуются твердые нагары на стенках камеры сгорания карбюраторного двигателя, что ухудшает его работу.

Механизм предотвращения детонации (микровзрывов) заключается в разрушении гидропероксидов (первичные продукты окисления углеводородного топлива) продуктами разложения присадки в момент воспламенения горючего



I II III IV

с образованием малоактивных соед. (спиртов, альдегидов, к-т), напр.:

$$(C_2H_5)_4Pb \rightarrow Pb + 4C_2H_5^{\cdot}$$

$$Pb + O_2 \rightarrow PbO_2$$

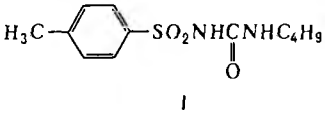
$$RCH_2OOH \xrightarrow{PbO_2} RCHO + PbO + H_2O + {}^1/_2O_2.$$

Содержание ТЭС в бензинах (г/кг): в автомобильных – 0,82, в авиационных – 3,3. По приемистости (см. *Бензины*) к ТЭС углеводороды располагаются в след. ряд: парафиновые > нафтеновые > олефиновые > ароматические. Серо-, азот- и кислородсодержащие орг. соед. снижают приемистость. Недостатки ТЭС: образование отложений оксидов Pb на стенках камеры сгорания, высокая токсичность присадки и продуктов ее сгорания. Для предотвращения образования отложений ТЭС вводят в бензины в составе этиловой жидкости (54–58%), содержащей также галогенопроизводные углеводородов – обычно этилбромид и дибромпропан. Последние называют «выносителями», т. к. при сгорании образуют с ТЭС летучие соед., легко удаляемые из камеры сгорания. Этиловую жидкость добавляют в бензин в кол-ве не более 3–4 мл/кг. Снижение токсичности высокооктановых бензинов достигается заменой ТЭС (ПДК 0,005 мг/м^3) на антидетонаторы типа ЦТМ или метилЦТМ. Перспективно применение вместо антидетонац. присадок высокооктановых компонентов бензинов типа *алкилата*.

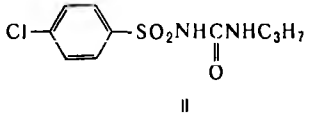
Лит.: Саблина З. А., Гуреев А. А., Присадки к моторным топливам, М., 1977; Химмотология в гражданской авиации. Справочник, М., 1983.

В. Г. Спиркин.

АНТИДИАБЕТИ́ЧЕСКИЕ СРЕ́ДСТВА, понижают содержание сахара в крови. К ним относятся *инсулин* и препараты на его основе, а также производные сульфонилмочевины и бигуанидина. Для мед. целей применяют гл. обр. инсулин, получаемый из поджелудочных желез свиней и крупного рогатого скота. Разработаны методы биосинтеза инсулина человека. Инсулины разл. животных и человека неск. отличаются по иммунологич. св-вам. Важнейший показатель кач-ва препаратов инсулина – степень очистки от белковых примесей, гл. обр. от проинсулина.

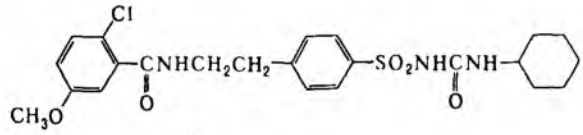


I

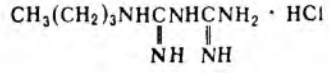


II

Препараты из группы сульфонилмочевины, напр. *букарбан*, бутамид (ф-ла I), хлорпропамид (II), глибенкламид (III), стимулируют секрецию инсулина β-клетками поджелудочной железы и тем самым вызывают понижение сахара в крови; в больших дозах они уменьшают также поступление глюкозы из печени. Препараты группы бигуанидина, напр. глибутид (IV), угнетают биосинтез глюкозы (глюконеогенез), усиливают анаэробную утилизацию ее мышечной тканью, тормозят всасывание сахара в кишечнике.



III



IV

А. с. применяют для лечения сахарного диабета.

Лит.: Лекарственные препараты, применяемые в эндокриинологии, под ред. Н. Т. Старковой, М. И. Балаболкина, М., 1983, с. 28–59.

Р. А. Альтшулер.

АНТИДО́ТЫ (от греч. antidoton, букв. – даваемое против) (противоядия), препараты, применяемые для профилактики и лечения поражений токсичными в-вами. По характеру действия различают след. типы А.

1) Взаимодействующие с токсичными в-вами с образованием нетоксичных продуктов; напр., глюкоза и $Na_2S_2O_3$ реагируют с цианидами, давая соотв. нетоксичные цианогидрины и роданиды.

2) Конкурирующие с токсичными в-вами за биомишени (гл. обр. ферменты и рецепторы). Так, галантамин (см. *Амариллисовые алкалоиды*) и др. обратимые ингибиторы холинэстераз защищают эти ферменты от взаимод. с фосфорорг. ОВ (ФОВ) и пестицидами.

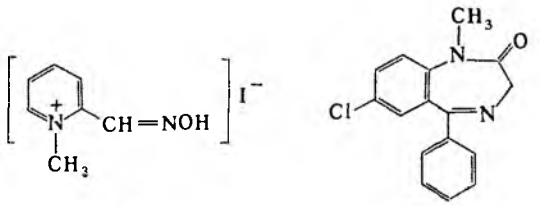
3) Реактивирующие активные центры ферментов, угнетенных токсичными в-вами. Так, иодметилат пиридин-2-альдоксима (ф-ла I) – реактиватор холинэстераз, ингибированных ФОВ, унитиол $HSCH_2CH_2(SH)CH_2SO_3Na$ и 2,3-димеркаптопропанол – реактиваторы пируватоксидазы, ингибированной люизитом или др. соед. As, а также лек. ср-ва при отравлении солями тяжелых металлов, к-рые в организме взаимод. с HS-группами ферментов. При поражениях синильной к-той или ее солями применяют «амилнитрит» $(CH_3)_2CHCH_2CH_2ONO$, при действии к-рого в организме из гемоглобина крови образуется метгемоглобин, являющийся реактиватором цитохромоксидазы клеток, ингибированных циан-ионами.

4) Основанные на принципах фармакологич. антагонизма, т. е. вызывающие симптомы, противоположные тем, к-рые наблюдаются при действии токсичного в-ва. К таким А. относятся *холинолитические средства – атропин* и др. Подобные в-ва взаимод. с холинорецепторами и предотвращают их перевозбуждение под действием высоких концентраций ацетилхолина, избыток к-рого в холинергич. синапсах образуется при угнетении холинэстераз ФОВ и др. антихолинэстеразными соединениями.

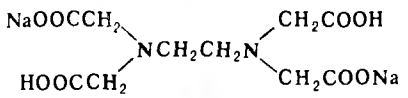
К этому же типу А. относятся нек-рые противосудорожные средства и транквилизаторы, действующие на тормозные синапсы, в к-рых медиатором является γ-аминомасляная к-та, – барбитураты (фенобарбитал и др.) и бенздиазепины, напр. диазепам (II).

5) Способствующие выведению токсичных соед. из организма, гл. образом комплексоны – тетацинкальций (кальцийдинатриевая соль этилендиаминтетраацетата), трилон Б (III) и др. Эти соед. с катионами тяжелых металлов и нек-рыми РЗЭ образуют устойчивые комплексы, к-рые хорошо раств. в воде и относительно быстро выводятся из организма. Применяются также при поражениях радиоактивными изотопами.

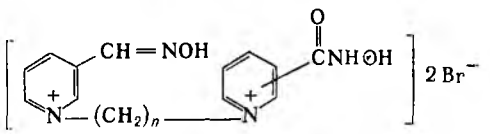
Нек-рые А. обладают смешанным действием. Так, бисаммониевые соед. ф-лы IV (n = 3–5) – реактиваторы ингибированных холинэстераз и, кроме того, обладают противосу-



I II



III



IV

дорожным действием (как н-холинолитики) Эффективность А может быть повышена при совместном применении соед разл типов. Обычно А. используются в виде водных р-ров для подкожного или внутримышечного введения (при оказании первой медицинской помощи – с использованием шприц-тюбиков или авто-инъекторов) Профилактич ср-ва, как правило, используют в виде таблеток

Лит Неотложная помощь при острых отравлениях, под ред С Н Голикова, М., 1977 Руководство по токсикологии ОВ, под ред С Н Голикова, Л, 1972, Дорохов Ю В., Бараиов Н А, «Ж Всес хим о ва им Д И Менделеева», 1968, т 13, № 6, с 690–99, Машковский М Д, Лекарственные средства, 9 изд., М, 1984, с 72, 184

АНТИДОТЫ ДЛЯ РАСТЕ́НИЙ (антагонисты гербицидов), ослабляют или полностью снимают фитотоксич. действие гербицидов на культурные растения. В кач-ве антидотов (А) применяют адсорбенты (напр., активный уголь, глины, солому, торф, в-ва гумусовой природы) и нек-рые синтетич. орг соединения. Наиб. эффективный адсорбент – активный уголь, к-рый частично поглощает гербицид и т. обр подавляет его фитотоксичность, доза адсорбента, как правило, значительно превышает дозу фитотоксиканта

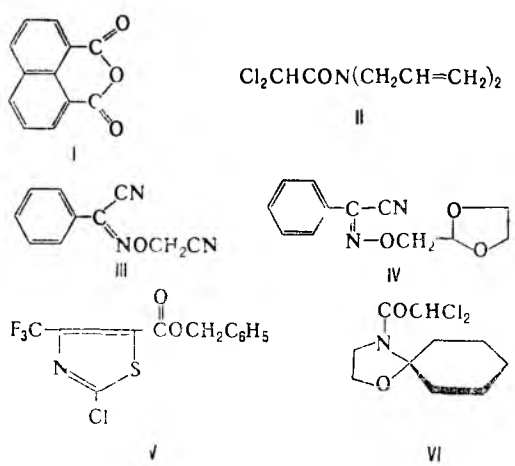
Поиск А среди синтетич орг. соединений начался в 1960-х гг в связи с установлением факта антагонизма между нек-рыми гербицидами Практич применение получили в-ва, ослабляющие действие гербицидов на с-х культуры, но не снижающие их активности по отношению к сорнякам: ангидрид нафталин-1,8-дикарбоновой к-ты (I), N,N-диаллил-2,2-дихлорацетамид (II), α-(цианометоксимино)-α-фенилацетонитрил (III), α-[(1,3-диоксолан-2-илметокси)имино]-α-фенилацетонитрил (IV), бензиловый эфир 2-хлор-4-трифторметил-5-тиазолкарбоновой к-ты (V), N-дихлорацетил-1-окса-4-азаспиро[4,5]декан (VI) Дозы этих А., как правило, меньше, чем дозы гербицида. А применяют для обработки семян довсходового или предпосевного внесения в почву. Соед. I обладает универсальным действием и снижает фитотоксичность ряда гербицидов, в т ч сульфоимилмочевин. Смесь соед. II с гербицидами эптамом (препарат эрадикан) и S-этил-N,N-диизобутилкарбаматом (препарат сутан) используют за рубежом при выращивании кукурузы по индустриальной технологии А. (VI) аналогичен по спектру действия соед. (II). А. (III)–(V), предназначенные для обработки семян кукурузы, риса, сорго, снижают фитотоксичность гербицидов из групп тиолкарбаматов, дитиокарбаматов, хлорацетанилидов и др

Лит Питина М Р [и др] «Агрохимия», 1986, № 4, с 107–36, Pallos F M., Casida J E Chemistry and action of herbicide antidotes, ed by N Y, 1978 Hatrios K, «Advances in agronomy», 1983, v 36, p 265–316, Parker C, «Pesticide Sci.», 1983, v 14, № 1, p 40–48 *Н Л Познанская*

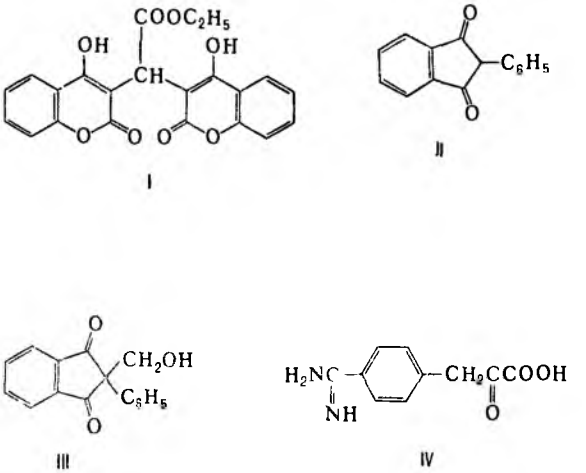
АНТИКОАГУЛЯ́НТЫ (от греч. anti- – приставка, означающая противодействие, и лат coagulans, род. падеж coagulantis – вызывающий свертывание), в-ва, тормозящие свертывание крови. Применяются в медицине для предупреждения возникновения сгустков крови – тромбов, а также для быстрого прекращения их развития и роста

По хим. структуре и механизму действия выделяют неск групп А. Одна из них – в-ва прямого быстрого действия Наиб. распространение из них получил *гепарин*, к-рый снижает свертывание крови при прямом взаимод. с ней. Механизм его действия основан гл. обр. на способности угнетать активность фермента тромбина, вызывающего переход растворимого в плазме фибриногена в нерастворимый фибрин и индуцирующего агрегацию тромбоцитов. Гепарин устойчив к действию мн. ферментов и хим. в-в, но с такими основаниями, как протамины, гистоны, полибрен и убиквин (см. *Антигеморрагические средства*), образует малодиссоциирующие соед. и теряет антикоагулянтную активность. Разрушение гепарина и его соли в организме происходит при участии фермента гепариназы. Выделяется гепарин через почки. Получены производные гепарина, обладающие более длит. действием, напр. препарат кальципарин, включающий Са-соль гепарина.

Другая группа А.–в-ва непрямого длит. действия: синтетич. производные 4-гидроксикумарина, напр. *дикумарин*, неодикумарин, или пелентан (ф-ла I), и феиилиндандиона – *фенилин* (II), омефин (III). Они угнетают синтез важных для свертывания крови факторов, напр. протромбиина, действуют как антагонисты витамина К. Индукторы микросомальных ферментов печени фенобарбитал и зиксорин уско-



I II III IV V VI



I II III IV

ряют превращ производных 4-гидроксикумарина в организме, снижают их антикоагулянтную активность

Особая группа А – соед РЗЭ (Y, Sc, La и лантаноидов), к-рые снижают свертывание крови как при прямом контакте с ней, так и при введении в организм Механизм их действия изучен недостаточно Соед РЗЭ вводят в полимерные материалы, в результате чего последние приобретают противотромбогич или тромборезистентные св-ва Эти материалы можно использовать для изготовления деталей аппаратов искусств кровообращения

Антикоагулянтное действие оказывают синтетич низкомол ингибиторы фермента тромбина Среди них особенно активны производные амидина, в частности 4-амидинофенилпировиноградная к-та (IV)

Лит. Чазов Е И Лакин К М, Антикоагулянты и фибринолитические средства, М, 1977 Лакин К М [и др] «Фармакология и токсикология» 1981, № 4, с. 484–93 1982 № 6 с 89–101 *К М Лакин*

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, см *Коррозионностойкие материалы*

АНТИМОНАТЫ, см *Сурьма*

АНТИМОНИДЫ (стибниды), соед сурьмы с металлами Кристаллич в-ва с металлич блеском, обычно серебристо-белого или серого цвета, с относительно высокими т-рами плавления Обладают металлич или полупроводниковой проводимостью, нек-рые А при низких т-рах – сверхпроводники. Щелочные металлы образуют А состава M_3Sb, MSb и, начиная с K, MSb_2 и др Число образуемых А увеличивается от Li к Cs Для соед M_3Sb характерна гексагон кристаллич решетка типа Na_3As, для MSb – моноклинная типа LiAs, для MSb_2 – моноклинная типа $MgCu_2$ А щелочных металлов – полупроводники с шириной запрещенной зоны 1,0–1,5 эВ Медь и серебро образуют по неск бертоллидных фаз, для Cu известен также Cu_2Sb Получены только высшие антимониды $Au-AuSb_2$ и $AuSb_3$

Для элементов II группы характерно образование M_3Sb_2 Для Be и Mg известны А только такого состава, другие щел-зем металлы дают ряд А, в т ч MSb и MSb_3, причем число соед увеличивается от Ca к Ba Цинк и кадмий образуют А составов M_3Sb_2, MSb и M_3Sb_4, ртуть – Hg_3Sb_2

Металлы подгруппы IIIa образуют А состава MSb, имеющие наиб практич значение Все они, кроме металлоподобного TlSb, кристаллизуются в кубич решетке типа сфалерита и являются полупроводниками С ростом атомного номера металла увеличиваются межатомные расстояния в молекулах, понижаются т-ры плавления, ширина запрещенной зоны и энергия диссоциации, уменьшается твердость и повышается плотность соединений Элементы подгруппы IIIб, включая лантаноиды и актиноиды, образуют ряд А, из к-рых наиб характерны MSb (со структурой типа NaCl), M_2Sb (с тетрагон кристаллич решеткой), M_4Sb_3, MSb_2 (с моноклинной или тетрагон решеткой), M_5Sb_3 (с гексагон решеткой типа Mn_5Si_3)

Из элементов подгруппы IVa только для Sn известен SnSb (с кубич кристаллич решеткой) Переходные металлы IV – VIII групп образуют разнообразные А, из к-рых чаще других встречаются MSb, MSb_2, MSb_3, M_2Sb, M_3Sb Число соед при переходе от IV группы к VI уменьшается, а далее, начиная с подгруппы Co, снова увеличивается При переходе от четвертого к шестому периоду наблюдается тенденция к уменьшению числа А Наиб число А у Ni (6), V и Rh (по 5) Для Cr, Mn, Fe, Ru известно по два А, для Mo, W и Os – по одному (Mo_3Sb_7, WSb и $OsSb_2$) Большинство соед состава MSb имеет гексагон кристаллич решетку типа NiAs или ромбическую типа MnP Для MSb_2 характерна структура типа пирита или марказита Соед M_2Sb кристаллизуются обычно в тетрагон решетке типа Cu_2Sb Элементы подгруппы Co образуют А состава MSb_3 с кубич кристаллич решеткой типа $CoAs_3$, элементы подгруппы Ti и V – соед M_3Sb с кубич решеткой типа β-W или Cr_3Si

Большинство А переходных элементов металлоподобны, нек-рые соед MSb_2 и особенно MSb_3 – полупроводники, причем с увеличением атомной массы металла в пределах группы ширина запрещенной зоны возрастает Нек-рые А при низких т-рах становятся сверхпроводниками, наиб высокие т-ры перехода у Nb_5Sb_4 (8,60 K) Ti_3Sb (5 80 K) Некрые А – антиферромагнетики с относительно высокими точками Нееля 723 K для CrSb, 213 K для USb Другие, напр MnSb, $MnSb_2$, – ферромагнетики, для к-рых характерны анизотропия магн св-в и изменение с т-рой направления наиб магн восприимчивости

Известен ряд двойных А, напр LiCdSb, K_2CuSb_2, $BaZn_2Sb_2$, TlSnSb, $ZnSnSb_2$, NbSnSb По св-вам близки к А антимонохалькогениды MSbX, где X = S, Se, Te Эти соед металлоподобны или полупроводники, при низких т-рах некрые из них становятся сверхпроводниками

А щелочных и в неск меньшей степени щел-зем металлов химически очень активны, легко окисляются, гидролизуются водой с выделением SbH_3 Антимониды Mg и Al менее активны, но легко разлагаются разб к-тами Все остальные А взаимод только с конц к-тами или царской водкой. С увеличением содержания Sb в А их хим устойчивость повышается Нек-рые А, в частности образуемые щелочными металлами, раств в солевых расплавах, напр в смесях LiCl – LiF или NaCl – NaI

Известно ок 15 сравнительно редких минералов, относящихся к А, напр дискразит Ag_3Sb, брейтгауптит NiSb, ульманит NiSbS

А синтезируют гл обр сплавлением компонентов в вакууме или в инертной атмосфере, иногда под слоем флюса (напр, из NaCl, KCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$) Мелкие кристаллы и пленки получают из газовой фазы – сублимацией компонентов или путем хим транспортных р-ций Монокристаллы выращивают методами направленной кристаллизации, вытягивания из расплава, горизонтальной зонной плавки Эпитаксиальные пленки получают вакуумным напылением, осаждением из жидкой и газовой фаз Нек-рые А (напр, SnSb, Cu_2Sb) образуются в сплавах (баббитах, сурьмяных бронзах и др) Осн область применения А – полупроводниковая техника

СВОЙСТВА АНТИМОНИДОВ

Показатель	AlSb	GaSb	InSb	ZnSb	CdSb	Cs_3Sb	NiSb
Т пл С	1060	712	525,2	546	456	725	1160
Плотн г/см³	4 218	5 6137	5 7751	6 36	6 66	4 46	8 69
Твердость по Мосу	4,8	4 5	3 8	—	—	—	5 5
$\Delta H_{обр}$ кДж/моль	−49 23	−44 2	−30 66	−17	−25 6	−200	−66 2
S_{298} Дж/(моль К)	64 3o	76 17	87 444	89 6	94 7	276	—
$\Delta H_{пл}$ кДж/моль	82 1	65 19	47 7	—	33,1	—	—
Ширина запрещенной зоны (300 K) эВ	1 6	0,79	0 18	0 44	0 56	~1 6	—
Подвижность электронов (300 K) см²/(В с)	200	4000	1 1 10^6 (77 K)	—	—	—	—
Подвижность дырок (300 K) см²/(В с)	330	800	9100 (77 K)	575	1980	200–600	—

Св-ва важнейших А приведены в таблице Антимонид алюминия AlSb – темно-серые с синеватым отливом кристаллы с металлич блеском, решетка кубическая (a = = 0,61355 нм), перспективный материал для солнечных батарей и электронных приборов, работающих при т-рах до ~ 500 °C Антимонид цинка ZnSb – серые кристаллы с металлич блеском, решетка ромбическая (a = 0,6128 нм, b = 0,7741 нм, c = 0,8115 нм, пространств группа *Pbca*), материал для термоэлектрич приборов Антимонид цезия Cs_2Sb – черные кристаллы с металлич блеском, решетка кубическая (a = 0,9180 нм), используется для изготовления фотоэмиттеров с высоким квантовым выходом Антимониды Cd и Mg, а также тройные соед типа $ZnSnSb_2$ – перспективные полупроводниковые материалы, Th_3Sb_4 может использоваться в кач-ве высокотемпературного термоэлектрич материала, NiSb, как и др А с металлич. проводимостью (CrSb, CoSb), предложено использовать как компоненты эвтектич композиций с InSb и GaSb для магнитосопротивлений, детекторов ИК-излучения и др

Осн. опасность при работе с А. представляет SbH_3, выделяющийся при действии воды или к-т на А. См. также *Галлия антимонид, Индия антимонид.*

Лит Самсонов Г В, Абдусалямова М.Н, Антимониды, Душ, 1977

П.И. Федоров, Р.Х. Акчурин.

АНТИНАКИПИ́НЫ, хим. препараты для удаления с внутр. стенок металлич., в т.ч. эмалированной, посуды накипи – отложений, образующихся при нагр. и кипячении воды вследствие выпадения в осадок содержащихся в ней солей ($CaCO_3$, $MgCO_3$, $CaSO_4$ и др.). Накипь хорошо растворяется минер. к-тами, к-рые, однако, быстро разрушают металлич. стенки и эмаль. Поэтому для удаления накипи в быту, как правило, применяют ср-ва на основе более слабых орг. к-т (адипиновой, лимонной, щавелевой, сульфаминовой, этилендиаминтетрауксусной и т.д.). А. выпускают в виде порошков; пример состава: сульфаминовая к-та (90%), NH_4Cl (9%), тиомочевина (1%). Образование накипи в производств. условиях предупреждают спец. обработкой воды (напр., серной или соляной к-той либо полифосфатами натрия). См. также *Водоподготовка, Жесткость воды.*

Лит см. при ст. *Бытовая химия.* *А.М. Юдин*

АНТИОЗОНА́НТЫ, в-ва, защищающие резины на основе ненасыщ. каучуков от действия атм. озона. Присоединяясь по двойным связям макромолекулы каучука, O_3 образует нестабильные озониды. Распад последних сопровождается разрывом цепи, что ведет к растрескиванию, а иногда и к полному разрушению материала, особенно эксплуатируемого в напряженном (растянутом) состоянии. Благодаря применению А. сопротивление резин растрескиванию повышается в нек-рых случаях почти в 10 раз.

Единая теория действия А. отсутствует. Предполагают, что р-ции каучука с O_3 может препятствовать образующийся на пов-сти резины сплошной слой самого А. (мигрирующего из внутр. слоев материала) или продуктов его взаимод. с O_3. Кроме того, А. может реагировать с озонир. макромолекулами каучука и т. обр. тормозить их деструкцию или сшивать деструктиров. молекулы.

Наиб. эффективные А. – N,N′-замещенные 1,4-фенилендиамина общей ф-лы $RHNC_6H_4NHR'$, где R и R′ = Alk, Ar. Среди них особенно активны производные с короткими алкильными заместителями, однако их применение ограничивается высокой летучестью и неблагоприятным влиянием на вулканизацию резиновых смесей. Оптим. комплексом св-в обладают 1,4-фенилендиамины с алкильными заместителями C_7-C_8, а также алкиларилпроизводные. К числу *наиб. распространенных А. относятся*: N-*изопропил*-N′-*фенил*-1,4-фенилендиамин (диафен ФП); N-(1,3-диметилбутил)-N′-фенил-1,4-фенилендиамин (диафен 13); N,N′-*бис*-(1-метилгептил)-1,4-фенилендиамин (антиоксидант 30); N,N′-*бис*-(3-метил-1-этилпентил) - 1,4-фенилендиамин (антиоксидант 31). Защитное действие проявляют также производные хинолина, в частности 2,2,4-триметил-6-этокси-1,2-дигидрохинолии. Все перечисленные А. окрашивают резину. Слабоокрашивающие А., напр. диалкилдитиокарбаматы Ni, нек-рые производные мочевины и бензофурана, как правило, менее эффективны, чем окрашивающие, и имеют огранич. применение.

Защитное действие А. тем больше, чем выше его содержание в резине. На практике в резиновую смесь вводят 2 или 3 соединения, преим. разной хим. структуры. При этом кол-во каждого А. не превышает, как правило, 2–3 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. В большинстве случаев А. применяют совместно с защитными восками. В стабилизирующем действии таких комбинаций обычно проявляется синергич. эффект.

Лит Антиозонанты для светлых и цветных резин, М., 1969, Справочник резинщика. Материалы резинового производства, М., 1971, с. 324–59; Ангерт Л. Г., «Каучук и резина», 1974, № 8, с. 22–26; Химические добавки к полимерам. Справочник, под ред. И.П. Масловой, 2 изд., М., 1981, с. 5–84; Materials, compounding ingredients and machinery for rubber, N.Y., 1977 *Л Г Ангерт.*

АНТИОКИСЛИТЕЛИ, то же, что *антиоксиданты.*

АНТИОКСИДАНТЫ (от греч. anti- – приставка, означающая противодействие, и oxýs – кислый) (антиокислители, ингибиторы окисления), в-ва, замедляющие или предотвращающие окислит. процессы, приводящие к старению полимеров, прогорканию пищ. жиров, осмолению топлив, образованию шлама и к-т в техн. маслах. Защита с помощью А. особенно важна для продуктов, молекулы к-рых содержат наиб. чувствительные к окислению ненасыщ. связи (напр., каучуки, жиры). Эффективность действия А. достаточно велика. Так, введение в нек-рые масла и жиры всего 0,001–0,01% А. может надолго приостановить их окисление. Содержание А. в ненасыщенных высокомол. соед. составляет обычно 0,5–3%; при этом индукц. период окисления, характеризующий медленное развитие процесса, возрастает во много десятков раз.

Действие А. (см. табл.) основано на их способности обрывать разветвленное цепное окисление. При этом возможны два механизма: 1) молекула А., содержащая подвижный атом водорода (InH), реагирует с активной частицей окисляющегося соединения – радикалом $RO_2^{\cdot}$, ведущим окислит. цепь, с образованием малоактивного радикала ($In^{\cdot}$): $RO_2 + InH \rightarrow ROOH + In^{\cdot}$; 2) молекула А. взаимод. с промежут. продуктом окисления – гидропероксидом ROOH, распад к-рого ведет к разветвлению цепи, с образованием стабильного соед. ROH. По первому механизму действуют производные вторичных ароматич. аминов и фенолов (последние, как правило, менее эффективны), по второму – орг. производные фосфитов и сульфидов. Совместное применение А., действующих по разл. механизмам, иногда приводит к синергич. эффекту

НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫЕ АНТИОКСИДАНТЫ

Антиоксидант	Т пл, °С	Стабилизируемые материалы
N-Фенил-2-нафтиламин (нафтам 2, неозон Д) $C_{10}H_7NHC_6H_5$	108	Синтетич каучуки, резины, полиолефины
N-(4-Гидроксифенил)-2-нафтиламин (нафтам О, *п*-оксинеозон) $C_{10}H_7NHC_6H_4OH$	135	Резины, полипропилен
N-Изопропил-N′-фенил-1,4-фенилендиамин (диафен ФП) $C_6H_5NHC_6H_4NHC_3H_7$	85	Синтетич каучуки, резины, полиэтилен, полистирол, полиамиды, моторные и ракетные топлива
4-Гидроксидифениламин (дифенам О) $C_6H_5NHC_6H_4OH$	74	Резины, бензин, турбинные и трансформаторные масла
2-Гидрокси-1,3-*бис*-(4-фениламинофенокси)пропан (бисфеиам ПО) $[C_6H_5NHC_6H_4OCH_2]_2CHOH$	145	Полиамидные волокна, полиэтиленоксид, пеитапласт, эфиры целлюлозы, полиэтилен, резины
N,N′-*Ди-втор*-бутил-1,4-фенилендиамин $[C_4H_9NH]_2C_6H_4$	15	Смазочные масла, топлива, в т ч автобензин
N-(1,3-Диметилбутил)-N′-фенил-1,4-фенилендиамин (диафен 13) $C_6H_5NHC_6H_4NC_6H_{13}$	50	Синтетич каучуки, резины, моторные и ракетные топлива
Олигомер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина (ацетоанил Р, хинол Д) $(C_{12}H_{15}N)_n$, где $n = 2–4$	60–110	Резины, полипропилен, ракетные топлива
2,6-Ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (агидол 1, ионол) $C_6H_2(OH)(CH_3)(C_4H_9)_2$	70	Синтетич. каучуки, резины, пищевые жиры, витамины, полиолефины, ПВХ и др. пластики, реактивные топлива
2,2′-Метилен-*бис*-(6-*трет*-бутил-4-метилфенол) (агидол 2, антиоксидаит НГ 2246) $[C_6H_2(OH)(CH_3)(C_4H_9)_2]_2CH_2$	133	Синтетич. каучуки, резины, полиолефины, ПВХ и др пластики, моторные и реактивные топлива, смазки
Три-(*п*-ионилфенил)фосфит (полигард, фосфит НФ)	–19 (*т заст*)	Синтетич каучуки, ПВХ, *поликарбонаты*, АБС-пластик
1-Нафтол $C_{10}H_7OH$	96	Топлива
Пропиловый эфир галловой к-ты $C_6H_2(OH)_3(COOC_3H_7)$	148	Полиэтилен, полиэфиры, ацетобутират целлюлозы, пищевые жиры

При выборе А. для конкретных областей применения, помимо их эффективности, учитывают также: диспергируемость А. в материале и склонность к миграции на его пов-сть; летучесть; влияние на специфич. св-ва материала и на его окраску (нек-рые А., гл. обр. производные вторичных ароматич. аминов, изменяют цвет материала из-за собственной окраски или окрашивания под действием света); токсичность, в частности возможность введения в пищ.

продукты или в контактирующие с ними материалы (фенолы и фосфиты, как правило, менее токсичны, чем амины)

Улетучивание А. и их вымывание р-рителями в условиях эксплуатации изделий из полимерных материалов в вакууме, при высоких т-рах, в углеводородных средах м. б. устранены при использовании т. наз. «связанных» А., к-рые получают хим. прививкой функц. групп, характерных для А., к углеводородным цепям полимера.

Лит Фойгт И фои, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, пер. с нем., Л., 1972, с 59–420, Папок К К., Рагозин Н А., Словарь по топливам, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям, 4 изд., М., 1975, с. 23–24, Химические добавки к полимерам. Справочник, под ред И П Масловой, 2 изд., М., 1981, с. 5–84, Горбунов Б. Н. [и др.], Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов, М., 1981, Эмануэль Н М, Бучаченко А А, Химическая физика старения и стабилизации полимеров, М, 1982, Parks C R, Spracht R B, «Rubber India», 1978, v 30, № 1, p 14–18, 27–32, Degradation and stabilisation of polymers, ed by G. Geuskens, N Y–[a o.], 1975, p 77–111; Developments in polymer stabilisation, ed. by G Scott, v 3–6, L., 1980–83. *Л Г Ангерт*

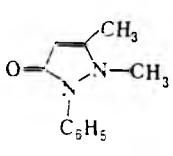
АНТИПИРЕ́НЫ (от греч. anti-–приставка, означающая противодействие, и пу́р–огонь) (*ингибиторы горения*), в-ва, понижающие горючесть материалов орг. происхождения (древесины, пластмасс, тканей и др.). Предполагают, что их действие обусловлено: 1) разложением А. под действием пламени с поглощением тепла и выделением негорючих газов; 2) изменением направления разложения материала в сторону образования негорючих газов и трудногорючего коксового остатка; 3) торможением окисления в газовой и конденсированной фазах; 4) образованием на пов-сти материала теплозащитного слоя пенококса; 5) изменением направления р-ций в предпламенной области в сторону образования сажеподобных продуктов. А. могут быть разделены на инертные и активные; последние вступают с материалом в хим. р-цию. А. должны удовлетворять след. требованиям: совмещаться с материалом и не мигрировать на его пов-сть; не ухудшать мех. и других физ. характеристик материала; не разлагаться при переработке материала и эксплуатации изделия, быть нетоксичными, не выделять при горении токсичных продуктов и уменьшать дымообразование. Желательно также, чтобы А. были бесцветны, атмосферостойки, обладали высокими диэлектрич. показателями.

Наиб. распространенные А · $Al(OH)_3$, соед. бора (напр., $2BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot nH_2O$; $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot nH_2O$), фосфора [фосфаты аммония, три(2,3-дибромпропил)фосфат и др.], сурьмы (Sb_2O_3 и др.), высокохлориров. парафины $C_{20}–C_{25}$, бромпроизводные ароматич. углеводородов (напр., гексабромбензол), смеси солей неорг. к-т с меламино- или мочевино-формальд. смолами, аммины Ni, Zn, Co, карбонаты и сульфаты аммония, соли Mo, V, Ce. На практике применяют обычно смеси различных А.

Способ введения А. зависит от типа защищаемого материала. Так, древесину пропитывают р-ром А. или наносят на ее пов-сть краску, содержащую А. В синтетич. полимеры А. могут быть введены на стадии их получения, при послед. переработке (напр., при формовании волокна) или в готовое изделие.

Лит Леонович А А, Шалун Г Б, Огнезащита древесных плит и слоистых пластиков, М, 1974, Дружинина Т В, Мухин Б. А, в кн Термо-, жаростойкие и негорючие волокна, М, 1978, с 341–416, Кодолов В И, Замедлители горения полимерных материалов, М, 1980, Асеева Р М, Заиков Г Е, Горение полимерных материалов, М., 1981; Hilado C J, Flammability handbook for plastics, 2 ed, Westport (Conn), 1974. *Л Г. Плоткин*

АНТИПИРИН (*феназон*; 2,3-*диметил-1-фенил-3-пиразолин-5-он*; AntH), мол. м. 188,23; кристаллы горьковатого вкуса; т. пл. 113 °С, т. кип. 319 °С/177 мм рт. ст.; d_4^{113} 1,088; хорошо раств. в воде, этаноле, хлороформе, ацетоне, плохо – в диэтиловом эфире (1,3%), толуоле, лигроине. Получают взаимод. дикетена или этилацетоацетата с фенилгидразином и послед. метилированием продукта.



Слабое однокислотное основание, pK_a 1,5 (в воде). А. способен к электрофильному замещению; легко конденсируется с альдегидами с образованием диантипирилметанов Ant_2CHR; с кетонами, содержащими электронодонорные заместители, дает т. наз. антипириновые красители типа хромпиразолов; сочетается с диазосоединениями с образованием азокрасителей. Образует комплексные соед. с РЗЭ, переходными металлами и др. элементами. А. обнаруживают по красному окрашиванию с $FeCl_3$ или по зеленому – с NO_2^-; количественно определяют иодометрически в присут. CH_3COONa.

Области применения А.: жаропонижающее, противовоспалит. и болеутоляющее ср-во; для получения амидопирина, анальгина; в синтезе аналит. реагентов, в т. ч. хромпиразолов и диантипирилметанов; *реагент для гравиметрич.* определения Cd, Sc, W, нефелометрического – Hg, Cd, Bi, Sb, P, фотометрического – K, Ca, Co, Fe, NO_2^-, для экстракц. выделения Co, Pd, Au, In, Zr, Th, включая экстракцию без применения орг. р-рителей. Особенно широко для фотометрич. определения Mo(VI), Ge(IV), W(VI) и нек-рых др. элементов используют разнолигандные комплексы, содержащие, помимо А., гидроксифлуороны, гидроксифлавоны (напр., кверцетин, морин) и др. лиганды. *В.П Живописцев*

АНТИПО́ДЫ ОПТИ́ЧЕСКИЕ, см. *Изомерия.*

АНТИРА́ДЫ (от греч. anti-–приставка, означающая противодействие, и лат. radius–луч), в-ва, повышающие стойкость пластиков, резин, смазок, топлив и др. материалов к действию ионизирующих излучений. Наиб. распространенные А.– ароматич. соединения: углеводороды (напр., нафталин и его производные, антрацен, фенантрен, пирен); амины (производные *п*-фенилендиамина, фенилнафтиламины), фенолы (β-нафтол, *п*-метоксифенол, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол, пирокатехин и др.); тиофенолы, тионафтолы, дифенил- и дифениленсульфиды; фенотиазин и его производные; бензо- и нафтохиноны; фенил- и нафтилхинонимины; гидрохинон, хингидрон; 2,5-дифенил- и 2-(1-нафтил)-3-фенилоксазолы; гидрохинолин и 2,2,4-триметил-6-фенил-1,2-дигидрохинолин. Содержание ароматич. А. в материале составляет обычно 0,1–10% (по массе). Св-вами А. обладают также нек-рые загустители смазочных материалов (стеараты Al, Bi, нафтенаты Hg), ингредиенты резиновых смесей (сера, тетраметилтиурамдисульфид) и др.

Эффективную защиту материалов, к-рые облучают в условиях, вызывающих окислит. процессы (напр., на воздухе при повыш. т-рах), обеспечивает применение А. совместно с антиоксидантами. В ненасыщ. углеводородных эластомерах вторичные ароматич. амины служат одновременно антиоксидантами и А., тогда как антиокислит. присадки аминного типа в маслах (напр., дифениламин) могут и не быть оптимальными А. Возможность практич. использования даже самых активных А. иногда ограничивается их недостаточной р-римостью в материале или неблагоприятным влиянием на его технол. св-ва.

Механизм защитного действия А. для мн. полимеров и др. материалов окончательно не установлен. Количеств. *характеристики эффективности действия* А · *коэффициент защиты* $P = 1 - r_0/r_p$ (r_0 и r_p – поглощенные дозы излучения, необходимые для одинакового изменения какого-либо св-ва материала соотв. без А. и в его присутствии); *фактор передачи энергии* $E = E'/c$ (E – доля энергии, к-рую принимает на себя антирад, c – его концентрация).

Лит Боровкова В А, Багдасарьян Х С, «Химия высоких энергий», 1969, т 3, № 2, с 174–75, Махлис Ф А, Радиационная физика и химия полимеров, М, 1972, с 239–72, Ромаицев М Ф, Химическая защита органических систем от ионизирующего излучения, М, 1978, Пак Н И, Дегтева Т Г, Седов В В, «Высокомолекулярные соединения», 1979, т 21, сер А, № 9, с 2099–105 *Т Г Дегтева*

АНТИСЕПТИ́ЧЕСКИЕ СРЕ́ДСТВА (антисептики) (от греч. anti-–приставка, означающая противодействие, и sēptikós–вызывающий гниение).1. Хим. соед., используемые для предохранения от разрушения микроорганизмами древесины, пластмасс, текстиля, кож, пищ. продуктов и др. Этими ср-вами пропитывают или покрывают защищаемый материал либо вводят их в его состав как биоцидные добавки.

В кач-ве А.с. используются: соли Cu и Zn; оловоорг. соед.; фенолы и бисфенолы; соед., способные выделять формальдегид (параформ, триоксан, гексаметилентетрамин, формалин, N-метилоламиды и др.); спирты; тиоцианаты; карбоновые к-ты, их эфиры и амиды; алкиламины ($C_{12}-C_{14}$); четвертичные соли аммония. Весьма эффективны ртутьорг. соед., но из-за высокой токсичности их применение сокращается.

Выбор А.с. обусловлен спектром его биоцидной активности, сроком действия, токсичностью и совместимостью с защищаемым материалом в условиях эксплуатации.

Для защиты древесины используют А.с. двух типов: 1) масла и р-ры орг. или металлоорг. соединений в орг. р-рителях; 2) водные р-ры неорг. в-в, иногда с добавкой р-римых в воде орг. соединений. Древесину пропитывают или наносят А.с. на ее пов-сть вместе с краской или лаком. Для пропитки шпал, свай и т.п. применяют кам.-уг. пропиточное масло (креозот), а также более легкие фракции кам.-уг. масла, слаицевое масло, сополимеры трибутилоловометакрилата с метилметакрилатом. Для пропитки деревянных строит. деталей чаще всего используют водные растворы неорг. А.с.– гл. обр. фториды щелочных металлов (KHF_2, NaF), а также фторсиликаты Mg, Zn, Ca и Cu, соединения бора (H_3BO_3, $Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$, полибораты Na). Эти р-ры содержат обычно 2–3 компонента, из к-рых один почти всегда – $Na_2Cr_2O_7$ или $K_2Cr_2O_7$, способствующий фиксации А.с. на волокнах древесины. Для защиты древесины от насекомых-ксилофагов в составы для пропитки древесины вводят также инсектициды (линдан, дильдрин, фоксим и др.).

Для пропитки и поверхностной обработки изделий часто используют орг. А.с.: *бис*-(трибутилолово)оксид, N-трифторметилтиофталимид (фолпет), N-трихлорметилтиотетрагидрофталимид (каптан), нафтенаты Cu и Zn и др.

Для предохранения пластмасс и резин в полимерные композиции перед формованием вводят оловоорг. соед., галогенсалициланилиды, эфиры пентахлорфенола, бисфенолы, фолпет. Нек-рые ускорители вулканизации, напр. дитиокарбаматы и тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД), также являются А.с. и обладают бактерицидным действием.

Для защиты натуральных тканей и вспомогат. текстильных материалов применяют фенолы (пентахлорфенол, 2-фенилфенол, 3-метил-4-хлорфенол), производные формальдегида, дихлорофен, салициланилид, а также нафтенат, олеат и 8-гидроксихинолят Cu.

При выделке кож А. с. служат *п*-нитрофенол и его эфиры, 3-метил-4-хлорфенол, 2,4,5-трихлорфенол, 2-фенилфенол, пентахлорфенол, четвертичные соли аммония, фториды и фторсиликаты щелочных металлов.

В клеевые и эмульсионные краски в кач-ве А.с. добавляют 3-метил-4-хлорфенол, 2-фенилфенол, хлорацетамид, 3-бензизотиазолон, в др. краски – дитиокарбаматы, ТМТД, фолпет, метил-2-бензимидазолкарбамат и т.д. В т. наз. необрастающие краски, к-рые защищают днища кораблей и подводные конструкции от обрастания водорослями, моллюсками и др. организмами, вводят обычно Cu_2O, $(C_4H_9)_3SnF$, $[(C_4H_9)_3Sn]_2O$, а также оловосодержащие полимеры, напр. сополимер трибутилоловометакрилата с метилметакрилатом (1 : 1). Последние служат одновременно связующими; срок их защитного действия достигает 5 лет.

Для защиты клеев животного происхождения используют гл. обр. фенолы, для др. клеев – также *бис*-(трибутилолово)оксид, 1-хлорбензальдоксим, производные формальдегида, 3-бензизотиазолон, эфиры *п*-гидроксибензойной к-ты, бензойную к-ту.

При произ-ве бумаги А.с. вводят в оборотную воду для борьбы со слизеобразованием и биообрастанием оборудования. Для этого применяют дитиокарбаматы, четвертичные соли аммония, оловоорг. соед., метилен-*бис*-тиоцианат, 2-меркаптобензотиазол и его производные.

Для стабилизации лекарственных и косметич. препаратов служат бензойная, сорбиновая и дегидрацетовая к-ты, эфиры *п*-гидроксибензойной к-ты, производные формальдегида, бензиловый и 2,4-дихлорбензиловый спирты, 2-феноксиэтанол, иногда ртутьорг. соединения и др.

К А.с. относятся также консервирующие добавки, применяемые в пищевой пром-сти,– сорбиновая и бензойная к-ты и их соли, эфиры *п*-гидроксибензойной к-ты, нитриты, нитраты, SO_2 и сульфиты, пропионат Ca, уксусная и муравьиная к-ты и др. Пропионовую, муравьиную и сорбиновую к-ты, а также $NaHSO_3$ используют для консервирования кормов.

А.с. добавляют также в смазочно-охлаждающие жидкости, нефтяные масла, топливо, замазки и герметики.

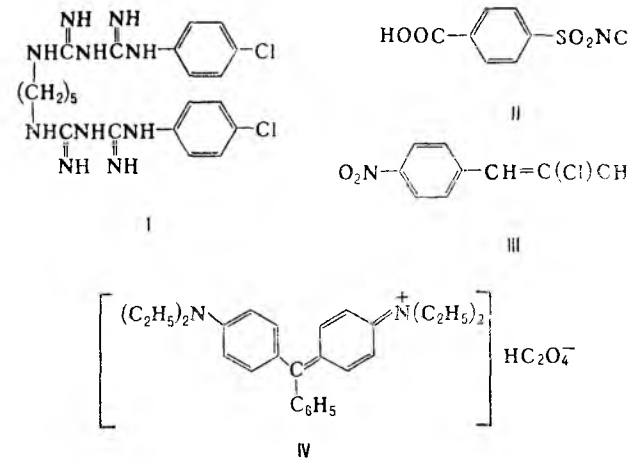
Обладая фунгицидной, бактерицидной, а иногда и инсектицидной активностью, многие А.с. применяются также в кач-ве ср-в защиты растений и дезинфекц. ср-в.

Лит.: Микроорганизмы и низшие растения – разрушители материалов и изделий, под ред. М.В. Горленко, М., 1979; Pauli O., в кн.: Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Bd 3, B., 1976, S. 259–90; Buchwald G., в кн.: Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Bd 4, B., 1977, S. 257–73.

Г. С. Швиндлерман.

2. Антимикробные лек. в-ва для местного (наружного) применения при инфекционно-воспалит. заболеваниях слизистых оболочек, кожи, мягких тканей, полостей организма. Применяются также как консерванты для лек. ср-в, вакцинно-сывороточных препаратов, пищ. продуктов. Нек-рые, напр. роккал, являющийся смесью хлоридов алкилдиметилбензиламмония – $[C_6H_5CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_2R]Cl^-$ (R от C_8H_{17} до $C_{18}H_{37}$), и хлоргексидин (ф-ла I), применяют для обеззараживания операционного поля и рук хирурга. В более высоких концентрациях, чем лечебные, могут служить дезинфекц. ср-вами.

В кач-ве А.с. используют: 1) препараты, содержащие иод или хлор,– спиртовой р-р I_2, р-р I_2 в водном KI (р-р Люголя), иодоформ CH_3I; хлорамин Б (бензолсульфохлорамид Na), хлорцианурат Na; пантоцид (N,N-дихлор-*п*-карбоксибензолсульфамид; II); 2) соли и оксиды тяжелых металлов – Hg_2Cl_2, $HgCl_2$, HgO (ртуть желтая осадочная), орг. соед. Hg, $AgNO_3$, сульфат и цитрат Cu, сульфат и оксид Zn и др.; 3) салициловую и бензойную к-ты, а также борную к-ту H_3BO_3 и ее соль $Na_2B_4O_7$ (бура); 4) ряд альдегидов, напр. формальдегид и препараты, разлагающиеся с его образованием (напр., гексаметилентетрамин), *п*-нитро-β-хлоркоричный альдегид (циминал; III); 5) гидроксибензолы и их производные, в т.ч. фенол, трикрезол (смесь *о*-, *м*- и *п*-крезолов), резорцин, фенилсалицилат; 6) красители, напр. *метиленовый голубой*, бриллиантовый зеленый (IV),



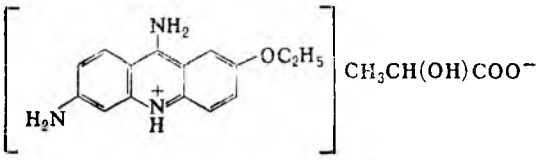
I

II

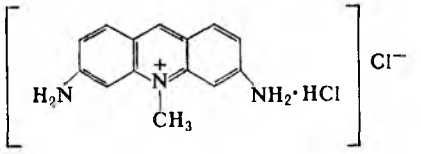
III

IV

риванол (лактат 2-этокси-6,9-диаминоакридиния; V), флавакридин – смесь гидрохлорида 3,6-диамино-10-метилакридинийхлорида (VI) и дигидрохлорида 3,6-диаминоакридина;



V



VI

7) ПАВ, в частности N-цетилпиридинийхлорид, дихлорид 1,2-этилен-*бис*-(N-диметилкарбодецилоксиметил)аммония (этоний) $[(CH_3)_2\overset{+}{N}(CH_2COOC_{10}H_{21})CH_2]_2 2Cl^-$, роккал; 8) прир. продукты, напр. берестовый деготь (см. *Деготь древесный*), *озокерит* («горный воск»); препараты чеснока, лука, зверобоя, лишайников и др. растений, содержащих фитонциды; фермент *лизоцим*.

Лит. Машковский М. Д., Лекарственные средства, 9 изд., т. 2, М., 1984, с. 387–424.

Е. Н. Падейская

АНТИСТА́ТИКИ, вводят в состав полимерных материалов или наносят на пов-сть изделий для уменьшения их статич. электризации (последняя м. б. следствием трения или разрыва контакта между полимером и др. диэлектриком или проводником). Действие А. основано в большинстве случаев на повышении электрич. проводимости материала, обусловливающей утечку зарядов. Эффективность этого действия оценивают по значениям таких характеристик материала, содержащего А., как полупериод утечки электростатич. зарядов τ (действие А. считают отличным при $\tau < 0{,}5$ с и плохим при $\tau > 10$ с), уд. электрич. сопротивление ρ и др. Материалы, ρ к-рых не превышает 10^4–10^5 Ом·м, считают практически не электризующимися и, следовательно, не требующими применения А.

Ниже описаны осн. группы А.

Электропроводящие материалы. К ним относятся высокодисперсные металлы и их оксиды, хлориды металлов, графит, сажа и др. Такие А. наносят на пов-сть изделий из р-ров (дисперсий) или вводят в состав материала как наполнители. В первом случае используют, напр., Ag, образующий покрытия с наиб. электрич. проводимостью, SnO, реже – LiCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ (недостаток хлоридов – высокая коррозионная активность), а также сажу, к-рая при правильном выборе связующего образует стабильные покрытия с высокой электрич. проводимостью.

Содержание электропроводящих наполнителей (напр., высокодисперсных Cu, Fe, Al, Ni, графита, сажи) в полимерах достигает неск. десятков %. Действие А., обусловленное созданием в материале токопроводящей структуры, напр. цепочечной сажевой, зависит не только от типа и кол-ва А., но и от способа его введения в материал, а также от структуры полимера. Пластмассы и резины с такими наполнителями характеризуются значениями ρ от 0,1 Ом·м до 100 кОм·м. Применяют эти А. в произ-ве трубопроводов, по к-рым транспортируют ВВ, огнеопасные жидкости, сыпучие материалы, а также емкостей для хранения и перевозки взрывоопасных в-в, в мед. практике и др.

Поверхностно-активные вещества. Для антистатич. обработки синтетич. волокон и тканей применяют гл. обр. 2–5%-ные р-ры или эмульсии ПАВ (напр., бутилстеарата, триэтаноламина, производных этиленоксида, солей стеариновой к-ты и октадециламина, алкилфосфатов), к-рые наносят на пов-сть разбрызгиванием или погружением материала с послед. удалением р-рителя. Эти А. служат обычно и авиважными ср-вами (см. *Текстильно-вспомогательные вещества*).

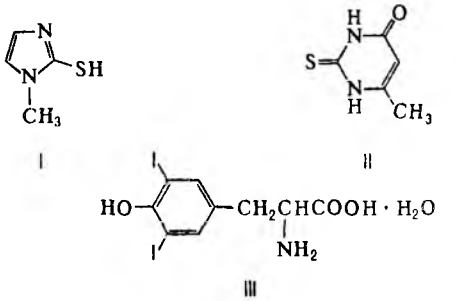
В кач-ве А. для пластмасс используют, напр., производные имидазолина, амины и их соли, соли четвертичных аммониевых оснований, продукты взаимод. высших спиртов, гликолей, орг. к-т, алкилфенолов с этиленоксидом, соли алкилбензолсульфоновых и диалкилдитиофосфорных к-т. А. наносят из 0,5–2%-ных водных или спиртовых р-ров распылением или погружением в р-р с послед. сушкой (т. наз. наружные А.) или вводят в материал при его переработке (внутренние А.; 0,1–5% по массе). При наружном нанесении эффективны А., хорошо адсорбирующиеся на пов-сти пластмассы, т. к. в противном случае А. легко смываются водой или удаляются при трении. Действие внутренних А. более длительно; оно обусловлено миграцией А. на пов-сть пластмассы, где создается слой, способный поглощать из воздуха заряженные частицы, нейтрализующие заряд материала, или влагу, повышающую поверхностную проводимость. Эффект действия ПАВ в полиолефинах тем меньше, чем выше степень их кристалличности. Применяют эти А. в произ-ве пленки для покрытия теплиц, упаковки одежды и грампластинок, при изготовлении светотехн. изделий, корпусов и шкал приборов.

Пленкообразующие полимеры. Высокими антистатич. св-вами обладают полимеры, содержащие в макромолекуле (особенно в ее боковой цепи) разл. функц. группы, напр. N-алкиламидные, а также полистиролсульфокислота, полиакриловая к-та. Эти А. наносят на пов-сть изделий из р-ров или дисперсий.

Лит. Справочник по пластическим массам, под ред. В. М. Катаева [и др.], 2 изд., т. 1, М., 1975, с. 423–43, Василенок Ю. И., Предупреждение статической электризации полимеров, 2 изд., Л., 1981, Шевердяев О. Н., Антистатические полимерные материалы, М., 1983, Гуль В. Е., Шейфиль Л. З., Электропроводящие полимерные композиции, М., 1984

Ю. И. Василенок

АНТИТИРЕОИ́ДНЫЕ СРЕ́ДСТВА (от греч. anti- – приставка, означающая противодействие, и thyreoeidēs – щитовидный), тормозят образование в щитовидной железе тиреоидных гормонов (тироксина и трииодтиронина). Циклич. производные тиомочевины, напр. мерказолил (ф-ла I), метилтиоурацил (II), угнетают активность ферментных систем, участвующих в окислении иодидов в иод, что приводит к торможению иодирования тироглобулина и, следовательно, к задержке образования моно- и дииодтирозина, а также превращения последних в тироксин и трииодтиронин. Препараты иода (KI, р-р Люголя, дииодтирозин – ф-ла III) в дозах, превышающих в 40–50 раз физиол. потреб-



I II

III

ность организма в иоде, тормозят иодирование тироглобулина. Этот эффект объясняется адаптационной р-цией клеток, вырабатывающих тиреоидные гормоны, на избыточное содержание в крови иода, в результате чего нарушается транспорт иода и уменьшается его концентрация внутри клетки. Препараты иода нормализуют размеры щитовидной железы, уменьшают секрецию тиреоидных гормонов, стимулированную гормоном гипофиза тиротропином.

Если эффективность А. с. недостаточна, а оперативное лечение противопоказано, применяют радиоактивные изотопы иода (^{131}I, реже ^{125}I и ^{123}I), избирательное действие к-рых достигается благодаря способности клеток щитовидной железы накапливать иод в концентрациях, в 20–50 раз

превышающих его физиол. концентрацию в крови. Клетки, вырабатывающие тиреоидные гормоны, погибают от радиоактивного излучения изотопов, тогда как др. ткани и органы не страдают.

А. с. применяют при гиперфункции щитовидной железы (токсич. зоб, базедова болезнь).

Лит. Лекарственные препараты, применяемые в эндокринологии, под ред Н Т Старковой, М И Балаболкина, 2 изд, М, 1983, с 5–19, Modern pharmacology, ed by Ch R Craig, R E Stitzel, Boston, 1982 p 859–72 *Р А Альтшулер*

АНТИФЕРМЕ́НТНЫЕ СРЕ́ДСТВА (ингибиторы ферментов), подавляют активность ферментов и увеличивают в результате концентрацию их субстратов в организме. Специфичные А. с.–в-ва белковой природы, взаимодействующие только с определенными ферментами. Механизм этого взаимодействия м. б. конкурентным и неконкурентным. В первом случае препарат связывается с тем же активным центром фермента, что и субстрат. Последний, накапливаясь, начинает реактивировать фермент, вытесняя ингибитор. При неконкурентном механизме препарат фиксируется аллостерич. рецептором и для восстановления ф-ции фермента концентрация субстрата значения не имеет.

К А. с. относятся ингибиторы холинэстеразы (см. *Антихолинэстеразные средства*), моноаминооксидазы (напр., ниаламид; см. *Антидепрессанты*) и карбоангидразы (напр., диакарб, см. *Диуретические средства*) Ряд А. с. используют в тех случаях, когда заболевание связано с активацией ферментных процессов, в частности протеолиза и фибринолиза. Большинство таких А. с.–полипептиды, блокирующие сразу неск. родственных ферментов (напр., плазмин, трипсин и др. протеазы). Более специфичны низкомол. ингибиторы фибринолиза, напр. ε-аминокапроновая к-та.

Лит Чазов Е И., Лакин К М, Антикоагулянты и фибринолитические средства, М, 1977 *Ю Ф Крылов*

АНТИФЕРРОМАГНЕ́ТИКИ, кристаллич. в-ва, в к-рых магн. моменты атомов (или ионов) образуют две или неск. пространственных подсистем (магн. подрешеток) с антипараллельной (в случае двух подрешеток) или более сложной ориентацией магн. моментов, обусловливающей отсутствие спонтанной намагниченности у в-ва в целом. Во внеш. магн. поле А. приобретают небольшую намагниченность $I = \varkappa H$, где H–напряженность поля, $\varkappa$–магн. восприимчивость, принимающая для разных А. значения от 10^{-3} до 10^{-5} (у *ферромагнетиков* 10^{3}–10^{6}). Характерная для А. магн. структура возникает при определенной т-ре T_N (точка Нееля) и сохраняется ниже этой т-ры. Выше T_N А. становятся *парамагнетиками*.

К А. относятся: твердый кислород (α-модификация) при $T < 24$ К, α-Mn ($T_N = 100$ К), Cr ($T_N = 310$ К), а также ряд РЗЭ с T_N от 10 К (у Ce) до 230 К (у Tb); оксиды переходных элементов, включая ряд ферритов-шпинелей, ферритов-гранатов и ортоферритов; многие фториды (FeF_2, NiF_2 и др.), сульфаты ($FeSO_4$, $MnSO_4$ и др.), сульфиды, карбонаты. В состав всех А. входят ионы по крайней мере одного переходного металла (Fe, Ni, Co, РЗЭ или актинидов). Для определения атомной магн структуры А. используют явление дифракции нейтронов на атомах (ионах) магн. подрешеток.

Изучение А. позволило глубже понять св-ва в-в со сложной магн. структурой. Теория А. была развита в нач. 30-х гг 20 в Л. Д Ландау и Л. Неелем.

Лит Антиферромагнетизм и ферриты, М, 1962, Вонсовский С В, Магнетизм, М, 1971, гл 22. *Ю Н Дрожжин*

АНТИФИДА́НТЫ (от греч. anti-–приставка, означающая противодействие, и англ. feed–поедать), в-ва, предохраняющие растения и материалы от поедания животными. Наиб. изучены А. насекомых. Эти А., как и репелленты (отпугивающие в-ва), насекомых не убивают. В отличие от растений, обработанных репеллентами, на растение, обработанное А., насекомые садятся, но при этом не наносят ему вреда. Иногда после контакта с А. питание насекомых на нек-рое время вообще прекращается. Св-вами А. обладают: ряд фунгицидов, напр. трифенилоловоацетат (брестан), а также хлорид и гидроксид трифенилолова, комплексные соли меди (напр., 8-гидроксихинолят и салицилат), *бис*-(8-гуанидинооктил)амин (гуазатин), нек-рые 1-арил-1,2,3-триазолы, замещенные диазены $RN{=}NR'$ (в частности, такие, где $R = C_6H_5$, $R' = COOCH_3$) и триазены, напр. *n*-$CH_3CONHC_6H_4N{=}NN(CH_3)_2$; ряд прир. в-в и экстрактов растений, относящихся гл. обр. к моно-, сескви-, ди- и тритерпенам и терпеноидам, в частности азадирахтин и варбурганаль (первый извлекают из семян и листьев Azadirachta indica, второй–из Warburgia ugandensis), а также 3,4-дигидроксифенилаланин, нек-рые компоненты тунгового масла (напр., *эритро*-9,10-дигидроксиоктадеканол-1-ацетат).

А. используют пока лишь в эксперим. масштабе, гл. обр. для защиты с.-х. культур от вредных насекомых. По характеру действия к А. могут быть отнесены нек-рые из в-в, применяемых для защиты семян от птиц, коры деревьев от оленей, оболочки кабеля от грызунов (напр., производные трициклогексилолова). Механизм действия А. и перспективы их использования на практике интенсивно изучаются.

Лит. Исаева Л И, Антифиданты и ингибиторы синтеза хитина–средства борьбы с вредными насекомыми, М, 1978, с. 1–13; Перегуда Т А, Воздействие на насекомых вторичных растовых веществ растений, М, 1982, Ascher K R S, «Phytoparasitica», 1979, v 7, № 2, p 117–37, Schoonhoven L, «Entomol exptl et appl», 1982, v 31, № 1, p 57–69 *Г С Швиндлерман*

АНТИФРИ́ЗЫ (от греч. anti-–приставка, означающая противодействие, и англ. freeze–замерзать), жидкости, применяемые для охлаждения двигателей внутр. сгорания, радиоэлектронной аппаратуры, пром. теплообменников и др. установок, работающих при т-рах ниже 0 °С. Осн. требования к А.: низкая т-ра замерзания, высокие теплоемкость и теплопроводность, небольшая вязкость при низких т-рах, малая вспениваемость, высокие т-ры кипения и воспламенения. Кроме того, А. не должны вызывать разрушения конструкц. материалов, из к-рых изготовлены детали систем охлаждения.

Наиб. распространены А. на основе водных р-ров этиленгликоля (табл. 1). Однако такие р-ры вызывают значит

Табл 1–СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Концентрация этиленгликоля, % по массе	d_4^{20}	Т-ра замерзания, °С
26,4	1,0340	–10
36,4	1,0506	–20
45,6	1,0 27	–30
52,6	1,0713	–40
58,0	1,0780	–50
63,1	1,0833	–60
66,0	—	–65
66,7	1,0856	–75
72,1	1,0923	–60
78,4	1,0983	–50

коррозию металлов, поэтому в них добавляют ингибиторы коррозии–Na_2HPO_4, Na_2MoO_4, $Na_2B_4O_7$, KNO_3, декстрин, бензоат К, меркаптобензотиазол и др. В технике применяют А., содержащие 52,6% и 66% этиленгликоля

Табл 2–СВОЙСТВА АНТИФРИЗОВ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ

Соль	Содержание соли, % по массе	Т-ра замерзания, °С
NH_4Cl	18,7	–15,8
NaCl	22,4	–21 2
$MgCl_2\ 6H_2O$	20,6	–33,6
$CaCl_2\ 6H_2O$	29,9	–55,0
$K_2CO_3\ 1{,}5H_2O$	39,9	–36,5

и ряд противокоррозионных присадок. Известны А. на основе водно-глицериновых р-ров. Так, смесь 70% (по массе) глицерина и 30% воды замерзает при –40 °С, однако уступает этиленгликолевым А. по вязкости и теплофиз. св-вам. Иногда применяют водные р-ры метилового, этилового и изопропилового спиртов; 50%-ный р-р метанола замер-

зает при −43 °С, имеет малую вязкость, однако легко испаряется. В ряде случаев, напр. в теплообменниках, в кач-ве А. используют водные р-ры солей (табл. 2), наиб. широко – р-р $CaCl_2$. Недостатки таких А.– высокая коррозионная активность и кристаллизация солей при испарении воды

Лит Моторные и реактивные масла и жидкости, под ред К К Папок, Е Г Семенидо, 4 изд, М, 1964, Павлов В П, Заскалько П П, Автомобильные эксплуатационные материалы, М, 1982 *А А Братьков*

АНТИФРИКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ (от греч. anti– – приставка, обозначающая противодействие, и лат. frictio – трение), обладают низким коэф. трения и применяются для изготовления деталей, работающих в условиях трения скольжения (подшипников, вкладышей, направляющих втулок и др.). Используют для работы в условиях сухого трения (в газах, воздухе, вакууме); с маловязкими жидкостями, не обладающими смазочными св-вами (вода, орг. р-рители, топлива); с жидкими или пластичными смазками на нефтяной или синтетич. основе.

Проявлению антифрикц. св-в в условиях сухого трения способствует наличие в материале компонентов, обладающих смазочным действием, напр. дихалькогенидов переходных металлов IV–VI групп, политетрафторэтилена (фторопласта-4), фторированного графита, высокомол. полиэтилена, гексагонального BN. Обычно их применяют в виде покрытий (со связующим или без него), добавок к смазочным маслам и различным А. м., предназначенным для работы без смазки или с маловязкими жидкостями.

Металлич. А. м. обычно применяют с жидкими или пластичными смазочными материалами на нефтяной или синтетич. основе, в редких случаях – с растит. маслами и животными жирами. К таким А. м. относятся: баббиты (сплавы на основе Sn и Pb), алюминиевые сплавы, бронзы, латуни, цинковые сплавы, чугуны, антифрикц. стали. Наиб. прогрессивны А. м. в виде биметаллич. лент или листов, состоящих из конструкционной (обычно стальной) основы и тонкого слоя А. м. (неск. десятых долей мм); такие материалы производятся на автоматич. линиях непрерывного действия. Подшипники (втулки, полувкладыши, подпятники и др.) производят простыми операциями штамповки с незначительной послед. мех. обработкой. Баббиты наносят на стальную ленту методом штамповки с незначительной послед. обработкой, бронзы – заливкой и методом порошковой металлургии (напеканием), алюминиевые сплавы – совместной прокаткой со сталью. Иногда на слой А. м. дополнительно наносят гальванич. способом тонкий «приработочный» слой мягкого металла (In, сплав Sn с Pb и др.), обладающего низким сопротивлением сдвигу, не вступающего в хим. взаимод. с материалом рабочего тела и образующего прочные оксидные и граничные слои из молекул ПАВ смазки, препятствующие проявлению адгезии. См. также *Антифрикционные смазки*.

Значит. распространение получили металлич. А. м., изготавливаемые методами порошковой металлургии (спеченные материалы): компактные, как правило, содержащие включения твердых смазочных материалов (графита, MoS_2 и др.), и самосмазывающиеся пористые, пропитанные смазочными материалами (жидкими или пластичными). Наиб. применение получили спеченные металлокерамич. материалы на основе Cu и Fe.

А. м. на основе полимеров предназначены, как правило, для работы с жидкостями, не обладающими смазочными св-вами (водой и др.), а также без смазки, в т. ч. в вакууме. Основа полимерных А. м.: термореактивные смолы – феноло-формальд., эпоксидные, эпоксикремнийорг., фурановые; термопласты – полиамиды, гомо- и сополимеры формальдегида (полиацетали), полиимиды, полиарилаты, поликарбонаты, фторполимеры, высокомол. полиэтилен. При смазке водой используют резины. Без смазки применяют материалы на основе фторопласта-4, а иногда полиэтилена высокого давления (они наз. антифрикционными самосмазывающимися пластмассами). Др. полимерам антифрикц. св-ва придаются введением MoS_2, графита, BN, фторопластов, полиэтилена, жидких и пластичных смазок (нефтяных и синтетич.) и др. Для повышения физ.-мех. и триботехн. св-в в полимерные А. м. вводят также наполнители: металлы и сплавы, оксиды, стекла, разл. модификации углерода, древесную крошку и шпон, др. полимеры и т. п. Часто используют наполнители в виде тканей из природных, стеклянных, углеродных, металлич., синтетич. волокон, а также нетканые материалы.

В кач-ве А. м. используют также древесину твердых пород дерева (бакаут, самшит, бук), содержащую смолистые, обладающие смазочным действием в-ва. Менее ценные породы дерева модифицируют: уплотняют, пропитывают смазочными материалами, полимерами, соед. металлов. Древесную крошку и шпон используют в кач-ве наполнителей в древесных пластиках.

Углеграфитовые А. м. (обожженные и графитированные) применяют чаще всего без смазки. Для повышения прочности, износостойкости и теплостойкости их пропитывают металлами, сплавами, полимерами, солями. Разработаны материалы из углеродных волокон или тканей в углеродной матрице.

Все большее применение получают комбинированные материалы, имеющие конструкц. основу и слой А. м., состоящего из металлич. пористого каркаса, пустоты к-рого заполнены полимером с антифрикц. наполнителем. Типичный представитель – металлофторопластовый А. м. с бронзовым пористым слоем (на стальной основе), пустоты к-рого заполнены смесью фторопласта-4 с MoS_2. Штампованные подшипники из этого А. м. широко применяют в узлах трения, работающих без смазки и при недостаточной смазке. Для работы со смазкой выпускается материал, поры к-рого заполнены сополимером формальдегида.

Другой тип комбинированных А. м. – тканый. Состоят они из нитей фторопласта-4, сотканных вместе с волокнами из др. материалов (полимеров, металлов и др.) таким образом, что лицевая сторона получается преимущественно из волокон фторопласта-4, а обратная – из волокон второго материала.

Лит Буше Н А, Подшипниковые сплавы для подвижного состава, М, 1967, Хрущов М М, «Вестник машиностроения», 1967, № 11, с 40–44, Семенов А П, Савинский Ю Э, Металлофторопластовые подшипники, М, 1976, Трение и износ материалов на основе полимеров, Минск, 1976, Воронков Б Д, Подшипники сухого трения, 2 изд, Л, 1979, Полимеры в узлах трения машин и приборов Справочник, М, 1980, Федорченко И М, Пугина Л И, Композиционные спеченные антифрикционные материалы, К, 1980 *А П Семенов*

АНТИФРИКЦИОННЫЕ СМАЗКИ, пластичные смазки для уменьшения и предотвращения износа трущихся деталей, снижения трения скольжения. Для приготовления А. с. используют гл. обр. нефтяные масла малой и средней вязкости (ν_{50} от 20 до 50 мм^2/с, где ν_{50} – кинематич. вязкость при 50 °С), реже – более вязкие нефтяные и синтетич. масла (до 0,5% произ-ва А. с.). Загущают А. с. обычно солями высших жирных к-т (Li, Ca, Na, Ba, Al и смешанными), а также гидрофобизированным силикагелем, глиной, неорг. пигментами, алкил-, ацил- и арилпроизводными мочевины, полимерами и др. Стойкость к окислению, консервационные и противоизносные св-ва улучшают, вводя соответствующие *присадки к смазочным материалам*.

А. с. применяют в узлах трения всех видов, кроме скоростных подшипников, редукторов и механизмов с циркуляц. смазочной системой, где вместо них используют смазочные масла. А. с. лучше, чем масла, удерживаются в узлах трения на движущихся деталях, вертикальных пов-стях. При их применении снижаются требования к герметичности смазываемых узлов, но не осуществляется теплоотвод от трущихся деталей.

А. с. работоспособны при т-рах от −100 до 350 °С. Миним. т-ра лимитируется гл. обр. увеличением динамич. вязкости (св. 2 кПа·с при скорости деформации 10 с$^{-1}$), максимальная – т-рой плавления или разложения загустителя, испаряемостью, стойкостью к окислению, трибохим. стабильностью и др. Эксплуатац. св-ва А. с. зависят также от их реологич. характеристик, мех. и коллоидной стабильности, термо- и водостойкости. При техн. контроле А. с., как

правило, оценивают и их условные показатели: пенетрацию – глубину погружения (в долях мм) стандартного корпуса за 5 с и т-ру каплепадения по Уббелоде.

А. с. общего назначения для обычных т-р (*солидолы*) получают загущением нефтяных масел (ν_{50} от 20 до 50 мм^2/с) Са-мылом (10–15%) на основе жиров (солидол Ж) или синтетич. жирных к-т (солидол С). Выпуск солидолов в разл. странах составляет от 30 до 70% всех А. с. Они водостойки, имеют низкую т-ру каплепадения (75–100 °С), хорошие противоизносные св-ва и применяются при невысоких скоростях, нагрузках и т-рах от – 30 до 70 °С.

А. с. общего назначения для повышенных т-р (консталины и др.) приготовляют загущением нефтяных масел Na-мылами. Они не водостойки, работоспособны до 110–120 °С, поэтому заменяются многоцелевыми А. с., получаемыми в основном загущением нефтяных масел (ν_{50} 50 мм^2/с) Li-мылом 12-гидроксистеариновой к-ты. В многоцелевые А. с. вводят антиокислительные, антифрикционные и др. присадки. Произ-во отечеств. многоцелевой А. с. литол-24 достигло 30 тыс. т/год (1983). Многоцелевые А. с. используют во всех осн. узлах трения. Они водостойки, механически стабильны, характеризуются высокой т-рой каплепадения (170–200 °С). Литол-24 заменяет практически все смазки общего назначения.

Термостойкие смазки приготовляют гл. обр. на основе синтетич. масел – полиорганосилоксановых, перфторалкилполиэфирных и на основе вязких нефтяных масел. Загущают их смешанными мылами, неорг. пигментами, техн. углеродом, силикагелем. Эти смазки применяют при т-рах до 250 °С, кратковременно (десятки часов) – до 350 °С.

Морозостойкие А. с. получают загущением нефтяных и синтетич. масел, имеющих небольшую вязкость при низких т-рах. Их используют в маломощных механизмах, эксплуатируемых на открытом воздухе в Арктике, а также в узлах летательных аппаратов и т. п. Такие смазки работоспособны до – 60 °С, а иногда и при более низких т-рах.

Противозадирные А. с. содержат эффективные присадки или антифрикц. добавки (MoS_2, графит, политетрафторэтилен и т. д.). Их применяют в тяжелонагруженных подшипниках скольжения и качения. В особых случаях используют противоизносные, приработочные пасты, содержащие до 60–70% MoS_2.

Химически стойкие А. с. инертны к газообразному и жидкому O_2, H_2SO_4, HNO_3, аминам, гидразинам и др. агрессивным средам. Их получают загущением фторорг. жидкостей, синтетич. углеводородных масел (реже – белых масел) политетрафторэтиленом, силикагелем, белым парафином. Широко распространены относительно дешевые углеводородные смазки, ограниченно стойкие к окислителям. Особо стойки к окислителям, аминам и иным коррозионноактивным средам А. с. на основе перфторалкилполиэфиров, применяемые, напр., в кислородно-дыхат. аппаратуре, насосах для окислителей и ракетных топлив.

Радиационностойкие А. с. приготовляют загущением ароматизиров. нефтяных масел или алкилбензолов силикагелем. Они стойки при поглощенных дозах излучения до 10^6–10^7 Гр, а обычные смазки – до $5\cdot10^3$–10^4 Гр.

Различают также неск. групп специализиров. А. с. – индустриальные, автомобильные, железнодорожные, авиационные, космические, приборные.

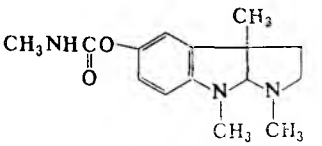
Мировое произ-во А. с. 0,8–1 млн. т/год (3–4% от выпуска всех смазочных материалов). Общее число марок А. с., вырабатываемых в разных странах, достигает 5000, в СССР – до 200. Главные области потребления (> 50% от выпуска) – с.-х. и индустриальные механизмы, автомобильный транспорт. См. также *Металлоплакирующие смазочные материалы.*

Лит.: Синицын В. В., Подбор и применение пластичных смазок, 2 изд., М., 1974; его же, Пластичные смазки в СССР. Ассортимент. Справочник, М., 1979.

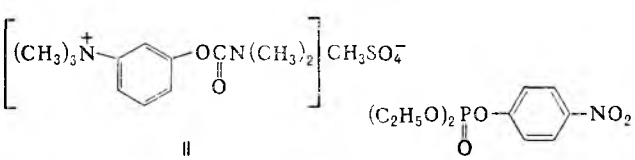
В. В. Синицын.

АНТИХОЛИНЭСТЕРА́ЗНЫЕ СРЕ́ДСТВА, инактивируют холинэстеразу – фермент, ответственный за гидролиз ацетилхолина. Последний служит медиатором, т. е. хим. передатчиком нервного возбуждения. В случае умеренного торможения активности холинэстеразы передача возбуждения облегчается в связи с накоплением ацетилхолина. При значительном или полном угнетении активности, особенно если оно возникает внезапно, ацетилхолин накапливается в синапсах в концентрациях, вызывающих отравление.

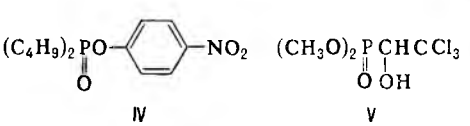
В зависимости от хим. природы А. с. обычно делят на три группы: карбаматы, эфиры фосфорных к-т, четвертичные аммониевые соединения. К т. наз. нетипичным А. с. относятся, напр., галантамин (см. *Амариллисовые алкалоиды*) и такрин – производное аминотетрагидроакридина. При воздействии карбаматов и фосфатов ингибирование фермента сводится к ковалентному связыванию функц. группой А. с. эстератич. центра холинэстеразы. Восстановление активности последней происходит в результате деацилирования образовавшихся соед., прочность к-рых различна в зависимости от природы А. с. Напр., при использовании карбаматов активность холинэстеразы восстанавливается быстро, а при использовании фосфатов получаются такие прочные соединения, что их деацилирование возможно только с помощью сильных нуклеофилов. На этом основано деление А. с. на обратимые и необратимые ингибиторы. К обратимым относятся физостигмин (ф-ла I), галантамин и прозерин (II), к необратимым – фосфакол (III), нибуфин (IV), а также нек-рые инсектициды, напр. хлорофос (V), и отравляющие в-ва типа *зарина.*



I



II III



IV V

А. с. используют как лек. ср-ва при послеоперационной атонии кишечника и мочевого пузыря, мышечных параличах и др. Многие А. с. применяют для сужения зрачка и снижения внутриглазного давления. Они служат также противоядиями при отравлениях атропиноподобными в-вами. Широкое применение А. с. (преим. фосфаты) находят в кач-ве инсектицидов и акарицидов.

Большинство А. с. – высокотоксичные соед., поэтому их использование требует соблюдения мер предосторожности.

Лит.: Голиков С. Н., Розенгарт В. И., Холинэстеразы и антихолинэстеразные вещества, Л., 1964.

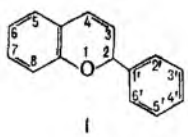
С. Н. Голиков

АНТИЧАСТИ́ЦЫ, элементарные частицы, у к-рых в точности одинаковые массы, спины, времена жизни, тогда как другие внутр. характеристики (напр., электрич. заряд, магн. момент) равны по величине, но противоположны по знаку. Существование А. – фундаментальное св-во микромира: каждой элементарной частице отвечает соответствующая А. При этом разделение на частицы и А. условно; так, частицами принято считать протоны, нейтроны и электроны, поскольку из них построено в-во в окружающем нас мире, античастицами – аитипротоны, антинейтроны и позитроны. При взаимод. частицы с А. может происходить аннигиляция, т. е. их превращ. в частицы др. типов (напр., целиком

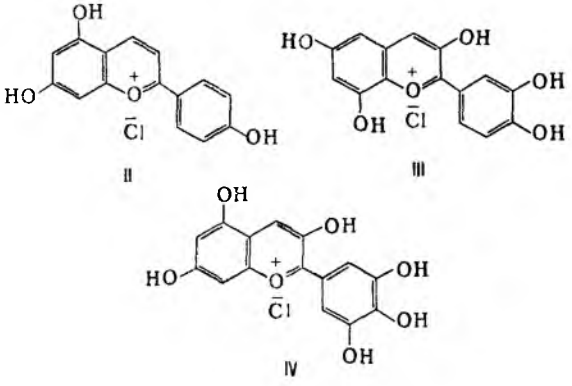
в электромагн. излучение). В природе А. могут возникать в результате радиоактивных превращ. ядер под действием космич. лучей. В лаб. условиях с помощью ускорителей частиц высоких энергий удается получать А. всех элементариых частиц. Зарегистрированы также легчайшие антиядра: антидейтерия, антигелия-3, антитрития. См. также *Элементарные частицы*.

Вывод о существовании А. впервые был сделан П. Дираком в 1931. *Е. М. Лейкин.*

АНТОЦИАНЫ (от греч. ánthos – цвет, окраска и kýanos – лазоревый), растит. гликозиды, содержащие в кач-ве агликона (антоцианидина) гидроксипроизводные 2-фенилхромена (ф-ла I). Углеводная часть молекулы (обычно остаток глюкозы, рамнозы, галактозы, ди- или трисахарида) связана с агликоном в положении 3, реже – 3 и 5. У многих А. нек-рые группы OH метилированы или ацетилированы. А. – окрашенные кристаллы. Легко раств. в воде и др. полярных р-рителях, трудно – в спирте, бензоле. При нагревании с разб. к-тами или действии нек-рых ферментов отщепляют остаток углевода с образованием пирилиевых солей – пеларгонидина, цианидина и дельфинидина (ф-лы II – IV соотв.). При щелочном плавлении эти соли образуют флороглюцин (1,3,5-тригидроксибензол) и гидроксибензойную к-ту, а при гидрировании – катехин.

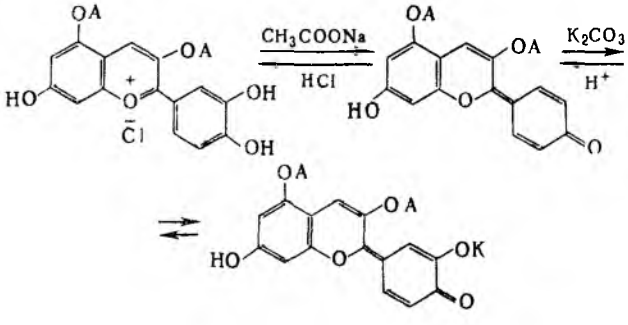


I



II III IV

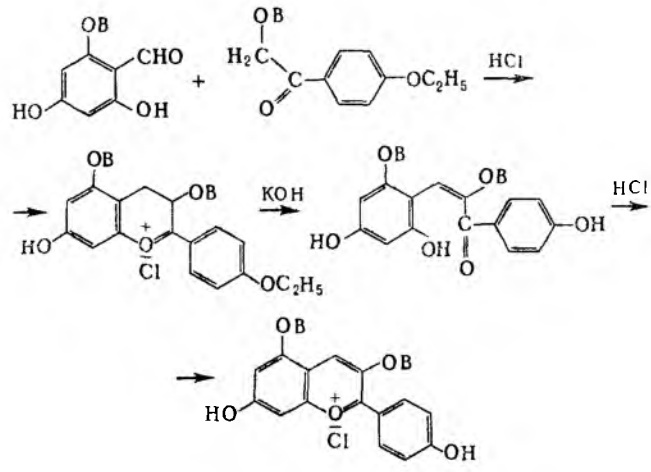
А. придают цвет тканям растений, цветам, плодам. Цвет и строение А. зависят от pH среды, напр.:



где A – остаток глюкозы.

Разнообразие цвета плодов и цветов обусловлено тем, что А. находятся в растениях в виде пирилиевых солей (кислая среда), хиноидной формы (нейтральная среда) или в виде K-, Ca- и Na-солей. Из лепестков розы выделен пигмент цианинхлорид (3,5-глюкозил-3'-гидрокси-2-флавенол), из петунии, флоксов и нек-рых др. растений – мальвинхлорид (3,5-глюкозил-3',5'-метокси-2-флавенол).

А. выделяют из растит. сырья хроматографией или экстракцией 1%-ным р-ром HCl в метаноле. Синтезируют из полигидроксибензальдегидов, напр.:

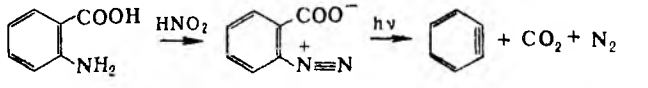


где B – остаток тетраацетилглюкозы.

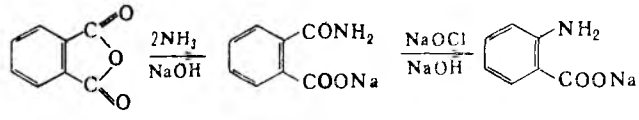
Цианидин применяют в медицине для определения катехина в биол. жидкостях, напр. в моче.

Лит.: Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х., Органическая химия, пер. с нем., М., 1979. *Е. Г. Тер-Габриэлян.*

АНТРАНИ́ЛОВАЯ КИСЛОТА (*о*-аминобензойная к-та) $NH_2C_6H_4COOH$, мол. м. 137,14; бесцв. кристаллы; т. пл. 145 °C; возгоняется; μ $0{,}5\cdot10^{-30}$ Кл·м (25 °C, диоксан). Р-римость (г в 100 г р-рителя): в воде – 0,35 (14 °C), 90%-ном этаноле – 10,7 (9,6 °C), бензоле – 1,8 (12 °C), эфире – 16 (6,8 °C); хорошо раств. в горячих хлороформе, этаноле, пиридине. А. к. амфотерна (K_a $1{,}07\cdot10^{-5}$, K_b $1{,}1\cdot10^{-12}$). Ее соли со щелочными металлами, а также минер. к-тами хорошо раств. в воде; р-ры обладают голубой флуоресценцией. При перегонке А. к. декарбоксилируется до аинлина. Она образует с Cd, Co, Cu(II), Ni, Zn, Pb и Hg в уксуснокислых р-рах (pH 2,5–5) внутрикомплексные малорастворимые соед., что используется для гравиметрич. определения перечисленных элементов. Диазотирование А. к. приводит к *о*-диазобензойной к-те (является внутр. солью), к-рая при УФ-облучении образует дегидробензол:



В пром-сти А. к. получают: 1) действием водного р-ра NH_3 на фталевый ангидрид (pH 7,5–8,5; 40 °C) и послед. взаимод. полученной Na-соли фталаминовой к-ты с р-ром NaOCl при 60 °C (расщепление по Гофману):



2) действием на щелочной р-р фталимида NaOCl или NaOBr. К-ту выделяют разб. HCl (40–50 °C); выход 84%. Процесс м. б. осуществлен периодич. или непрерывным способом.

Цветные р-ции на А. к.: с солями Cu(II) в уксуснокислой среде образует ярко-зеленый осадок (*м*-аминобензойная к-та дает голубое окрашивание); в отличие от *м*- и *п*-аминобензойных к-т, при сплавлении А. к. с небольшим избытком $SnCl_4$ и обработке охлажденного плава водным р-ром спирта появляется фуксино-красная окраска.

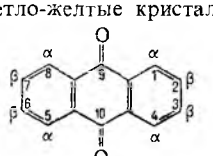
А. к. – промежут. продукт при синтезе индиго и др. азокрасителей. Производные А. к. применяют в произ-ве азокрасителей и душистых в-в. Для парфюмерии наиб. важны эфиры $NH_2C_6H_4COOR$ – метилантранилат (R = CH_3; т. пл.

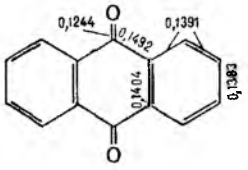
24–25 °С, т. кип. 132 °С/14 мм рт. ст.) и этилантранилат (R = C_2H_5; жидкость, т. кип. 138 °С/14 мм рт. ст.), имеющие запах цветов апельсинового дерева.

Для А. к. ниж. КПВ 44 г/м^3, т. воспл. 100 °С.

Лит.: Белов В. И., Химия и технология душистых веществ, М., 1976; Ullmanns Encyklopädie, 4 Aufl., Bd. 8, Weinheim, 1974, S. 374–75 *Г. И. Пуца.*

АНТРАХИНО́Н (от греч. ánthrax – уголь и kina, на языке индейцев кечуа – кора хинного дерева), мол. м. 208,20; светло-желтые кристаллы; т. пл. 287 °С, т. кип. 377 °С (с возг.); d_4^{20} 1,438; C_p^0 265 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 32,57 Дж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 179 Дж/моль; хорошо раств. в большинстве орг. р-рителей при нагр., напр. в этаноле – 5% (18 °С), 22,5% (78 °С), толуоле – 1,9% (15 °С), 25,6% (100 °С), практически не раств. в воде (0,006% при 50 °С). Молекула А. – плоская, валентные углы близки 120°, длины связей (в нм) см. на рис.

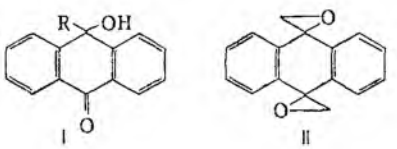




Кристаллич. решетка моноклинная (a = 1,5810 нм, b = 0,3942 нм, c = = 0,7865 нм, β = 102,43°, пространств. группа $P2_1/a$).

В УФ-спектре $\lambda_{макс}$ 251, 279, 321 и 377 нм (ε_λ $54 \cdot 10^3$, $17{,}6 \cdot 10^3$, $4{,}8 \cdot 10^3$ и 110 соотв.); в ИК-спектре полоса поглощения при частоте $\nu_{C=O}$ 1678 см$^{-1}$.

А. обратимо переходит в 9,10-дигидроксиантрацен (антрагидрохинон) при восстановлении действием $Na_2S_2O_4$ в щелочной среде, $NaBH_4$ или H_2 в присут. катализатора. Более глубокое восстановление (напр., Al в H_2SO_4) приводит к антрону и затем – к антрацену. При одноврем. действии восстановителя и ацилирующего или алкилирующего агента получают эфиры антрагидрохинона. А. присоединяет RMgHal или RLi к одной (ф-ла I, R – Alk или Ar) либо к обеим карбонильным группам. При обработке ДМСО в присут. NaH из А. образуется соед. ф-лы I, где R=$CH_2SO_2CH_3$, а при послед. действии КОН в ДМСО – 10-гидрокси-9-формилантрацен. При р-ции с диметилсульфонийметилидом $(CH_3)_2S{=}CH_2$ образуется производное с одним или двумя (ф-ла II) оксирановыми циклами. Из соед. II при восстановлении получают 9,10-диметилантрацен, при действии BF_3 – 9,10-диформилантрацен. А. с трудом реагирует с гидроксиламином, давая моно- и диоксимы. Не взаимод. с гидразинами. При действии анилина и $AlCl_3$ превращ. в 9,10-*бис*-(фениламин).



I II

А. сульфируется 20–40%-ным олеумом: в отсутствие катализатора с образованием последовательно антрахинон-2-сульфокислоты и затем смеси 2,6- и 2,7-дисульфокислот, а в присут. солей Hg(II) – преим. с образованием антрахинон-1-сульфокислоты и затем смеси 1,5- и 1,8-дисульфокислот. Т. к. наличие сульфогруппы мало замедляет сульфирование в *др.* кольцо, получение моносульфокислот ведут до конверсии А. не более 50%. При нитровании азотной к-той образуется 1-нитроантрахинон с примесью 2-нитроантрахинона, а затем смесь 1,5-, 1,8-динитроантрахинонов (ок. 75%) и 1,6-, 1,7-динитроантрахинонов (ок. 20%). А. хлорируется газообразным Cl_2 в H_2SO_4 или олеуме в присут. I_2, превращаясь в осн. в 1,4,5,8-тетрахлорантрахинон.

В пром-сти А. получают:

1. Окислением очищенного антрацена (концентрация ⩾93%) воздухом при 360–380 °С на катализаторах, содержащих V_2O_5, действием $Na_2Cr_2O_7$ в 48%-ной H_2SO_4 или HNO_3 в орг. *р-рителе* (уксусной к-те, *нитробензоле*, *трихлорбензоле*), а также окислением сырого антрацена (концентрация 20–30%), к-рый сначала гидрируют в 9,10-дигидроантрацен и затем окисляют кислородом или HNO_3 в орг. р-рителе.

2. Взаимод. фталевого ангидрида с бензолом в присут. $AlCl_3$ в избытке бензола или при размоле в шаровой мельнице без р-рителя. После обработки массы разб. H_2SO_4 образовавшуюся 2-бензоилбензойную к-ту циклизуют в А. нагреванием в концентрированной H_2SO_4 или олеуме при 110–150 °С.

3. Диеновым синтезом из смеси продуктов окисления нафталина, содержащей 1,4-нафтохинон, и 1,3-бутаднена с послед. окислением полученного 1,4,4a,9a-тетрагидроантрахинона воздухом. Возможен синтез из 1,4-бензохинона и бутадиена (молярное соотношение 1 : 2).

4. Димеризацией стирола в присут. H_3PO_4 в 1-метил-3-фенилиндан с послед. окислением в А. воздухом на ванадиевом кат. или в 2-бензоилбензойную к-ту (HNO_3, воздухом в уксусной к-те в присут. Co^{2+}) и ее циклизацией.

А. применяют для произ-ва антрахиноновых красителей, полициклич. кубовых красителей, бензантроиа и др.

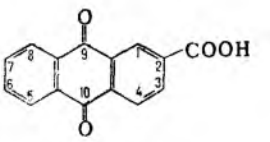
Мировое произ-во А. ок. 35 тыс. т/год (1980), бо́льшую часть получают окислением антрацена.

А. впервые синтезирован О. Лораном в 1835 окислением антрацена азотной к-той.

Лит.: **Горелик М. В.**, Химия антрахинонов и их производных, М., 1983; Ullmann's Encyclopädie, 4 Aufl., Bd 7, Weinheim, 1974, S. 579; Methoden der organischen Chemie (Houben – Weyl), 4 Aufl., Bd 7/3c, Stuttg., 1979.

М. В. Горелик.

АНТРАХИНОНКАРБО́НОВЫЕ КИСЛО́ТЫ. Практич. значение имеют антрахиноп-2-карбоновая к-та (2-А.; ф-ла I), ее замещенные – 1-аминоантрахиноп-2- и 1-амино-4-бромантрахинон-2-карбоновые к-ты, а также используемая в лаб. практике антрахинон-1-карбоновая к-та (1-А.). 1-А. и 2-А. – светло-желтые кристаллы (см. табл.); плохо раств. в воде, раств. в уксусной кислоте, ДМФА, конц. H_2SO_4; их Na-соли умеренно раств. в воде.



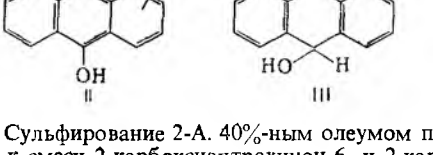
I

А. к. с $POCl_3$, PCl_5 образуют хлорангидриды, к-рые при действии спиртов или аминов превращ. соотв. в эфиры или

СВОЙСТВА АНТРАХИНОНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Заместители и их положение в ядре антрахинона	Мол. м.	Т. пл., °С	$\lambda_{макс}$, нм
1-COOH	252,21	294	329
2-COOH	252,21	292	324
1-NH_2, 2-COOH	267,23	286	486
1-NH_2, 2-COOH, 4-Br	346,14	325	506

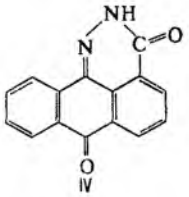
амиды. 1-А. и 2-А. восстанавливаются Zn в водном р-ре NH_3 до антраценкарбоновых к-т, действием $Na_2S_2O_4$ в р-ре NaOH – до 9,10-антрагидрохинонкарбоиовых к-т (II). 1-А. под действием Sn в конц. HCl восстанавливается до антрон-4-карбоновой к-ты и лактона 9,10-дигидро-9-антрол-1-карбоновой к-ты (III). Нитрование 1-А. в конц. H_2SO_4 при 95 °С дает в осн. 5-нитроантрахинон-1-карбоновую к-ту. Сульфирование 2-А. 40%-ным олеумом при 100 °С приводит к смеси 2-карбоксиантрахинон-6- и 2-карбоксиантрахинон-7-сульфокислот.

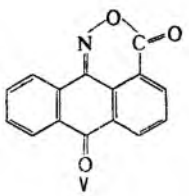


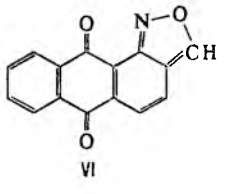
II III

1-А. способна к образованию гетероциклич. соединений антрона, напр. с гидразингидратом – пиридазонантрона (IV), с гидроксиламином – оксазонантрона (V). 2-А. при

иагр. с NaOH до 280–300 °С декарбоксилируется до антрахинона. В 1-амино-4-бромантрахинон-2-карбоновой к-те при взаимод. с аминами в присут. соединений Cu атом брома замещается на остаток амина и образуются продукты, используемые как кислотные красители. Хлорангидрид 1-аминоантрахинон-2-карбоновой к-ты конденсируется по р-ции Фриделя–Крафтса с бензолом, образуя 1-амино-2-бензоилантрахинон – промежут. продукт в синтезе дисперсных красителей. Хлорангидрид 2-А. применяют в произ-ве кубовых красителей.


IV


V


VI

Получают 1-А. окислением бензантрона в разб. H_2SO_4 при 70 °С действием CrO_3; окислением 1-метилантрахинона разб. HNO_3 при 160 °С под давлением; диазотированием 1-аминоантрахинона с послед. заменой диазогруппы на CN-группу и омылением ее в р-ре H_2SO_4; циклизацией 3-бензоилфталевой или 2-бензоилизофталевой к-ты. 2-А. синтезируют окислением 2-метилантрахинона действием CrO_3 в CH_3COOH или циклизацией бензофенон-2,4′-дикарбоновой к-ты в 5%-ном олеуме при 110–120 °С. 1-Аминоантрахинон-2-карбоновую к-ту получают внутримолекулярным превращ. 1-нитро-2-метилантрахинона в 60%-ном олеуме с образованием антра[1,2-с]изоксазол-6,11-диона (VI) с послед. его щелочным гидролизом. Бромированием 1-аминоантрахинон-2-карбоновой к-ты в конц. H_2SO_4 при 90 °С синтезируют 1-амино-4-бромантрахинон-2-карбоновую к-ту.

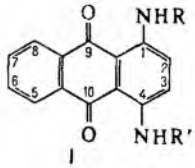
Лит.: Горелик М. В., Химия антрахиноидов и их производных, М., 1983.

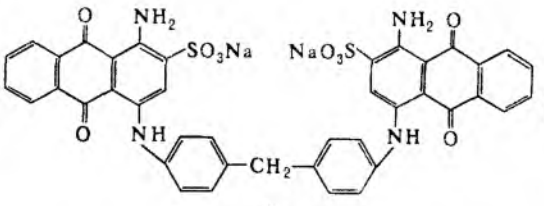
С. И. Попов.

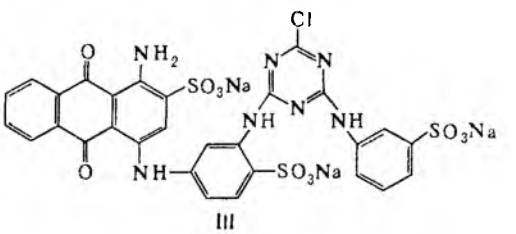
АНТРАХИНО́НОВЫЕ КРАСИ́ТЕЛИ, содержат ядро антрахинона, его карбо- или гетероциклич. производных. Один из наиб. обширных классов красителей. Отличаются, как правило, высокой устойчивостью окрасок, особенно к действию света. Введение электронодонорных заместителей в антрахинон приводит к донорно-акцепторному взаимод. этих заместителей с электроноакцепторными карбонильными группами, сближению энергетических уровней основного и возбужденного состояний и, в результате, к углублению окраски (от желтой для антрахинона до синей).

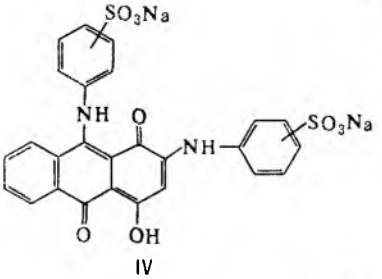
Изменяя положение, число и характер заместителей, из к-рых наиб. часто используются амино-, алкил- и ариламиногруппы, окси-, алкокси- и арилоксигруппы, добиваются необходимого цвета и оттенка красителя. Напр., для α-замещенных антрахиноиа цвет меняется в ряду (указаны заместители, их положение, цвет красителя): 1-амино, оранжевый; 1-алкиламино, синевато-красный; 1-амино-5-гидрокси, красно-оранжевый; 1,5-диамино, красный; 1-амино-4-гидрокси, красно-фиолетовый; 1-амино-4-алкокси, красно-оранжевый; 1-ариламино-4-гидрокси, сине-фиолетовый; 1,4-диамино, фиолетовый; 1,4-диалкиламино, синий. При наличии алкильных и особенно арильных заместителей в аминогруппах оттенок А. к. углубляется, при наличии указанных заместителей в гидроксильных группах – повышается. Введение заместителей в амино- и гидроксигруппы влияет не только на цвет, но и на другие св-ва красителей. Напр., ацилирование аминогрупп повышает цвет А. к. и сообщает им сродство к хл.-бум. волокну. Введение сульфогрупп обусловливает возможность применения А. к. как кислотных красителей, введение групп, способных образовывать связь с волокном, – как активных, введение четвертичных аммониевых групп – как катионных. Образование связи С—С между ариламиногруппами и ядром антрахинона (напр., при получении фталоилкарбазолов) придает А. к. повыш. сродство к хл.-бум. волокну, что важно для кубового крашения. Дисперсные А. к., как правило, содержат низкомол. заместители (напр., амино-, метиламино-, гидрокси-, метоксигруппы), а иногда не более одной арилгидрокси- или ариламиногруппы, атом галогена, т. к. большая мол. масса препятствует проникновению красителя в волокно.

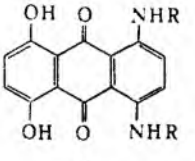
Наиб. практич. значение имеют производные 1,4-диаминоантрахинона. Сам 1,4-диаминоантрахинон и его N-алкилзамещенные – дисперсные красители, напр. фиолетовый краситель (ф-ла I, R = R′ = *H*), сине-фиолетовый (*I*, R = H, R′ = CH_3) и синий (I, R = CH_3, R′ = CH_2CH_2OH). Симметричные А. к. (R = R′) получают аминированием лей-

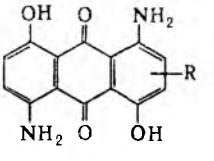

I

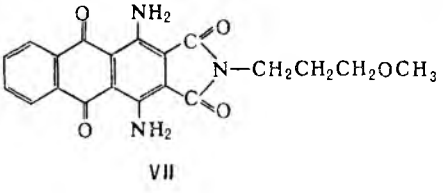

II


III


IV


V


VI


VII

ко-1,4-дигидроксиантрахинона (хинизарина) в избытке соответствующего амина при 90–130 °С в присут. H_3BO_3 с послед. окислением воздухом. 1,4-Ди-*и*-толиламино-, 1,4-димезитиламиноантрахиноны – жирорастворимые синий и зеленый красители, их дисульфопроизводные – ценные кислотные красители для шерсти. Введение в арил-

аминогруппы длинных алкильных радикалов (всего 8–12 атомов С на молекулу А.к.) улучшает устойчивость кислотных А.к. к мокрым обработкам и позволяет проводить крашение из менее кислых р-ров; это важно для окраски полушерстяных волокон, к-рые менее стойки к сильно кислым красильным р-рам. Напр., кислотный зеленый антрахиноновый Н2С (I, R = R′ = $OSO_2C_6H_4C_4H_9$-*n*) более прочен на шерсти, чем 1,4-ди-*n*-толиламиноантрахинон.

Несимметричные производные 1,4-диаминоантрахинона получают аминированием 1-амино-4-галогенантрахинонов, напр. 1-амино-2,4-дибромантрахинона, 1-метиламино-4-бром- и 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислоты (т. наз. бромаминовой к-ты). Р-цию проводят с небольшим избытком амина в присут. кат. (Cu, соли Cu^+ и Cu^{2+}, CuO) и кислотосвязывающих агентов (Na_2CO_3, NaOH, CH_3COONa) при 70–120 °С. Атомы брома или сульфогруппа в положении 2 м.б. замещены на эфирные группы действием алкоголятов или фенолятов при 90–180 °С. При этом цвет А.к. повышается от синего до фиолетового. Напр., 1-амино-4-мезидиноантрахинон-2-сульфокислота – синий кислотный А.к., а дисульфокислота 1-амино-2- (*n*-*трет*-бутилфенокси) - 4-мезидиноантрахинона – фиолетовый. С увеличением мол. массы кислотных А.к. улучшается прочность окрасок к мокрым обработкам. Напр., показатели прочности окрасок кислотным голубым антрахиноновым Н23 (II) – продукта взаимод. бромаминовой к-ты с 0,5 моль 4,4′-диаминодифенилметана (окрашивает шерсть из слабокислой среды) выше, чем у окрасок аналогичным красителем, полученным с применением анилина.

Активные А.к. синего цвета для хлопка и шерсти получают введением в ариламиногруппу, напр., остатков цианурхлорида, дихлорпиримидина, гидроксиэтилсульфонильной группы или дибромпропиониламиногруппы. Напр., синий активный А.к. для хлопка (III) получают взаимод. бромаминовой к-ты с *м*-фенилендиамин-3-сульфокислотой с послед. обработкой цианурхлоридом и заменой одного из атомов Cl в нем на остаток метаниловой к-ты. Др. активный краситель голубого цвета получают взаимод. бромаминовой к-ты с 3-(β-гидроксиэтилсульфонил)анилином с послед. этерификацией гидроксиэтильной группы серной к-той (для придания красителю повыш. р-римости).

1,4-Аминогидроксипроизводные антрахинона – красители от розового до фиолетового цвета. Их получают: 1) взаимод. лейко-1,4-дигидроксиантрахинона с амином в орг. р-рителе при 70–90 °С в присут. H_3BO_3 с послед. окислением воздухом; 2) заменой атома галогена на группу ОН в 1-амино-4-галогенантрахинонах действием H_2SO_4 в присут. H_3BO_3. Напр., 1-амино-4-гидрокси-, 1-амино-2-метокси- и 1-амино-2-фенокси-4-гидроксиантрахиноны – дисперсные красители красного цвета, розового с желтоватым и розового с синеватым оттенками соответственно, 1-(*n*-толиламино)-4-гидроксиантрахинон – жирорастворимый фиолетовый краситель, а его сульфопроизводное – кислотный краситель для шерсти. Среди др. амииогидроксипроизводных антрахинона используют соед. ф-лы IV; его получают взаимод. 1,2,4-тригидроксиантрахинона (пурпурина) с анилином в присут. H_3BO_3 и послед. сульфированием. Этот краситель окрашивает шерсть по хромовой протраве в сине-черный цвет.

Гидроксипроизводные антрахинона реже используются в кач-ве красителей. Наиб. значение имеет 1,2-дигидроксиантрахинон (ализарин) и его 3-сульфокислота – протравной краситель для шерсти; цвет окраски по хромовой протраве красный.

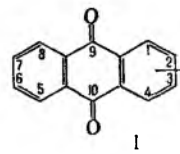
Из тетра-α-замещенных антрахинона используют гл. обр. изомерные диаминодигидроксипроизводные. Производные 1,4-диамино-5,8-дигидроксиантрахинона (V), к к-рым относятся, напр., дисперсный сине-зеленый А.к. (R = $= CH_2CH_2OH$) и зеленые с желтоватым оттенком кислотные А.к. (R = сульфо-*n*-толил или сульфо-*n*-*трет*-бутилфенил), получают аминированием лейко-1,4,5,8-тетрагидроксиантрахинона или 1,4-дихлор-5,8-дигидроксиантрахинона. К синим дисперсным А.к. относятся: 1) производные 1,5-диамино-4,8-дигидроксиантрахинона (VI, R = Br, незамещенный или замещенный фенил), получаемые из 4, 8-диамино-1, 5-дигидроксиантрахинон-2, 6-дисульфокислоты (ализарин сафирол Б); 2) N-метильные производные соед. VI и его изомера – 1,8-диамино-4,5-дигидроксиантрахинона, получаемые взаимод. последних с CH_3OH в присут. H_2SO_4.

Среди гетероциклич. А.к. наиб. значение имеет бирюзовый дисперсный краситель (VII), к-рый получают взаимод. 1,4-диамино-2,3-дигалогенантрахинона с NaCN с послед. омылением групп CN и амидированием γ-метоксипропиламином, а также антрахиноназолы, антрапиридоны, антрахинонпиразины и др., к-рые благодаря появлению дополиит. цепей сопряжения значительно отличаются по цвету от соответствующих производных антрахинона (см. *Полициклические кубовые красители*).

Лит.: Коган И. М., Химия красителей, 3 изд., М., 1956, с. 515–36; Венкатарамаи К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 2, Л., 1957, с. 955–86; то же, т. 3, Л., 1974, с. 2034–62; Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, 2 изд., М., 1977, с. 170–212.

С. И. Попов.

АНТРАХИНОНСУЛЬФОКИСЛОТЫ. Наиб. практич. значение имеют моносульфокислоты ф-лы I – 1-сульфокислота (α-сульфокислота, 1-А.) и 2-сульфокислота (β-сульфокислота, 2-А.), а также 1,5- и 1,8-дисульфокислоты (1,5-А. и 1,8-А.) – светло-желтые кристаллы (см. табл.); не раств. в неполярных орг. р-рителях, умеренно раств. в спирте.



I

А. – сильные к-ты; при взаимод. с $SOCl_2$, $POCl_3$, PCl_5 образуют сульфохлориды; при нагр. с разб. H_2SO_4 десульфируются, причем α-сульфокислоты легче, чем β-сульфокислоты; восстанавливаются Zn в водном NH_3 до сульфокислот антрацена, а при действии $Na_2S_2O_4$ в водно-щелочном р-ре – до сульфокислот 9,10-антрагидрохинона. При нитровании или сульфировании 1-А. и 2-А. нитро- или сульфогруппа вступает в незамещенное ядро антрахинона. Напр., из 1-А. образуются смеси 1-нитроантрахинон-5- и 1-нитроантрахинон-8-сульфокислот, из 2-А. – 1-нитроантрахинои-6- и 1-нитроантрахинон-7-сульфокислот. Сульфогруппа в А. обменивается на амино-, гидрокси-, алкил(арил)гидроксигруппы, атом хлора, причем в случае α-сульфокислот легче, чем в случае β-сульфокислот. Так, 1-А. с $Ca(OH)_2$ под давлением образует 1-гидроксиантрахинон, с конц. водным р-ром NH_3 при 160–180 °С – 1-аминоантрахинон, являющийся промежут. продуктом в синтезе антрахиноновых кислотных и кубовых красителей; при кипячении в водном солянокислом р-ре с $KClO_3$ или при пропускании газообразного Cl_2 в солянокислый р-р с добавлением NH_4Cl А. образуют соотв. хлор- или дихлорантрахиноны – промежут. продукты в произ-ве кубовых красителей.

2-А. в водно-щелочном р-ре при 185 °С в присут. $NaNO_3$ образует ализарин, 1-А. при хлорировании в олеуме газообразным хлором образует 5,8-дихлорантрахинон-1-сульфокислоту – промежут. продукт для получения 1,5,8-трихлорантрахинона, применяемого в синтезе кубовых красителей.

СВОЙСТВА АНТРАХИНОНСУЛЬФОКИСЛОТ

Положение сульфогруппы в ядре антрахинона	Мол. м.	Т. пл., °С	$\lambda_{макс}$, нм	Р-римость К-соли в воде, г в 100 мл
1	288,27	218	332	*1*
2	288,27		328	0,9
1,5	368,24	*311* (с разл.)	325	0,7
1,8	368,24	294 (с разл.)	330	18

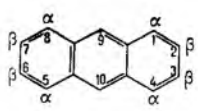
В пром-сти А. получают сульфированием антрахинона в 20–40%-ном олеуме при 100–150 °С, причем без катализатора сульфогруппа вступает в β-положение, а в присут. сульфата Hg(II) – в α-положение. Из-за малого различия в скоростях вступления первой и второй сульфогрупп в ядро процесс ведут так, чтобы при получении моносульфокислот в р-цию вступало не более 50–70% антрахинона. После проведения р-ции массу разбавляют водой, отфильтровывают непрореагировавший антрахинон, а из фильтрата, добавляя KCl или NaCl, выделяют 1-А. в виде K-соли или 2-А. в виде Na-соли («серебристая соль»). При получении 1,5-А. и 1,8-А. сульфирование в присут. соединений Hg(II) проводят при более высокой т-ре или удлиняют время р-ции; изомерные сульфокислоты разделяют дробной кристаллизацией: 1,5-А. – в виде динатриевой, 1,8-А. – в виде дикалиевой соли. Использование соединений Hg(II) осложняет обезвреживание отходов произ-ва 1-А., 1,5-А. и 1,8-А. Др. способ синтеза А. – сульфирование антрацена с послед. разделением изомерных сульфокислот и окислением.

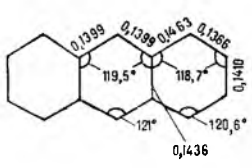
1,5-А. и 1,8-А. – промежут. продукты в произ-ве соответствующих дигидроксиантрахинонов; их используют для получения 1,5- и 1,8-дихлорантрахинонов – исходных продуктов для синтеза триантримидов и кубовых красителей на их основе. 2-А. и β,β′-дисульфокислоты антрахинона – катализаторы окислит.-восстановит. процессов; препятствуют образованию вуали в фотографии.

Лит.: Ворожцов Н Н, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 4 изд., М., 1955, Горелик М В, Химия антрахиноидов и их производных, М., 1983

С И Попов

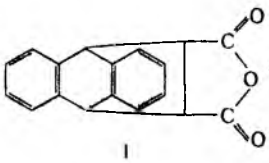
АНТРАЦЕ́Н (от греч. ánthrax – уголь), мол. м. 178,24; бесцв. кристаллы с голубовато-фиолетовой флуоресценцией, сохраняющейся в р-ре и расплаве; т. пл. 216 °С, т. кип. 342 °С; возгоняется; d_4^{25} 1,283; C_p^0 209 Дж/(г·К); $\Delta H^0_{обр}$ −128 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 28,86 кДж/моль, ΔS^0_{298} 207,5 Дж/(моль·К); р-римость: в этаноле – 0,076% (16 °С) и 0,83% (78 °С); эфире – 1,2% (25 °С); плохо раств. в ацетоне, CS_2, хлороформе, CCl_4, раств. в горячих бензоле и толуоле, не раств. в воде.



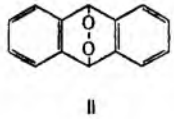


Молекула А. – плоская, длины связей (в нм) неравноценны (см. рис.). В УФ-спектре А. $\lambda_{макс}$ 310 нм ($\lg\varepsilon_\lambda$ 3,3), 324 им ($\lg\varepsilon_\lambda$ 3,6), 340 нм ($\lg\varepsilon_\lambda$ 3,7), 356 нм ($\lg\varepsilon_\lambda$ 4,0) и 375 нм ($\lg\varepsilon_\lambda$ 4,0).

А. – конденсированный ароматич. углеводород; эмпирич. энергия резонанса 3,62 эВ. Наиб. реакционноспособны положения 9 и 10 (*мезо*-положения), присоединение по к-рым не связано с большой потерей энергии резонанса. В положения 9,10 А. легко присоединяет диенофилы, в частности малеиновый ангидрид с образованием аддукта ф-лы I, к-рый



I



II

уже при слабом нагревании регенерирует исходный продукт; р-цию используют для очистки А. Подобно диеновым углеводородам, А. присоединяет щелочные металлы, напр. с Na образует 9,10-динатрий-9,10-дигидроантрацен – синее легко окисляющееся в-во. При УФ-освещении р-ров А. происходит присоединение O_2 с образованием эндопероксида II, разлагающегося при 120 °С со взрывом. При фотодимеризации А. образуется труднорастворимый диантрацен, распадающийся в темноте на А. Гидрируется А. сначала в 9,10-дигидроантрацен; на никелевом кат. происходит исчерпывающее гидрирование. Легко окисляется H_2CrO_4, конц. HNO_3 и др. в антрахинон. Галогенируется и нитруется с образованием продуктов 9,10-присоединения, к-рые легко превращ. в 9-замещенные (отщепляются молекулы галогеноводорода и элементов азотистой к-ты соотв.) 9,10-Дигалогенантрацены легко обменивают атомы галогенов на гидрокси- и сульфогруппы, образуют магнийорг. соединения и окисляются до антрахинона. 1- и 2-Галогенантрацены не синтезируются непосредственным галогенированием; их получают из соответствующих антрахинонов восстановлением Zn-пылью в NH_3. Восстановление разнообразных производных антрахинона широко используется для синтеза замещенных А.

А. легко сульфируется; введенная в одно кольцо сульфогруппа мало влияет на реакц. способность др. колец, поэтому А. обладает повыш. способностью к образованию дисульфокислот. При сульфировании А. конц. H_2SO_4 выход сульфокислот невелик из-за образования большого кол-ва 9,9′-биантрила и полимерных продуктов. При сульфировании А. в диоксане действием HSO_3Cl образуется 9-антраценсульфокислота, легко подвергающаяся десульфированию. В результате в реакц. среде накапливаются 1- и 2-антраценсульфокислоты. При сульфировании А. 100%-ной H_2SO_4 в уксусной к-те образуется 1-антраценсульфокислота (выход 62%).

А. содержится в антраценовом масле (см. *Каменноугольная смола*), откуда его и выделяют, очищают от примесей (гл. обр. от фенантрена и карбазола), промывают р-рителями и перекристаллизовывают из пиридиновых оснований А. применяют для получения гл. обр. антрахинона, монокристаллы А. – для сцинтилляционных счетчиков.

Для А. ниж. КПВ 5 г/м³, т. самовоспл. 946 °С. Пыль пожароопасна. При ее вдыхании наблюдается отек век, раздражение слизистых оболочек, жжение и зуд кожи; ПДК 0,1 мг/м³.

Лит Клар Э, Полициклические углеводороды, пер с англ, т 1, М, 1971, Kirk-Othmer encyclopedia, v 1, N Y – [a o], 1947, p 941–43, Ullmann's Encyklopadie, 4 Aufl, Bd 7, Wemheim, 1974, S 577–78

Г И Пуца

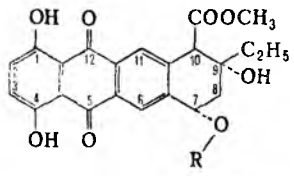
АНТРАЦИКЛИ́НЫ, антибиотики, представляющие собой гликозиды, в к-рых агликон (наз. антрациклиноном) – замещенный тетрагидронафтацеихинон. Заместителями служат: в гидроароматич. кольце – $COOCH_3$, $COCH_3$, C_2H_5, CH_3, OH (при C_9 и C_{10}), в ароматич. части – OCH_3 (обычно при C_4) и OH (при C_1, C_4, C_6, C_{11}). Чем больше гидроксильных групп в молекуле, тем сильнее батохромный сдвиг в спектре антибиотика.

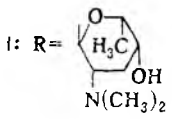
А. образуются актиномицетами в виде смеси неск. компонентов, молекулы к-рых содержат одинаковые агликоны, но разные углеводные цепи. А. экстрагируют из культуральной жидкости и мицелия орг. р-рителями. Так выделена большая группа антибиотиков, содержащих в кач-ве агликона ε-пирромицинон, напр. пирромицин (ф-ла I), цинерубин А. (II), рудольфомицин (III). Последние два А. интересны тем, что содержат остатки ранее неизвестных сахаров – соотв. цинерулезы и реднозы. Известны также А., в к-рых агликоном служит аклавинон, напр. аклациномицин А (в ф-ле II вместо OH в положении 1 находится H).

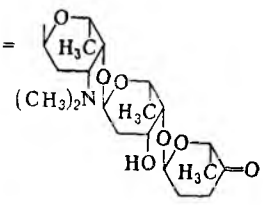
А. – желтые или красные кристаллы; раств. в орг. р-рителях. Наиб. значение в медицине имеют рубомицин (дауномицин), доксорубицин (адриамицин) и карминомицин (см. табл.). Первые два продуцируются Streptomyces

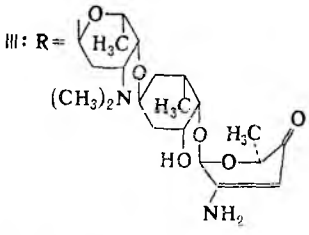
СВОЙСТВА АНТРАЦИКЛИНОВ

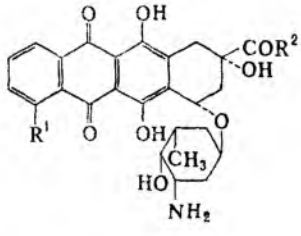
Показатель	Рубомицин (ф-ла IV)	Доксорубицин (ф-ла V)	Карминомицин (ф-ла VI)
Т пл., °С	188–190	205	185–187 (с разл.)
$[\alpha]_D^{20}$ (метанол)	+ 253°	+ 248°	+ 273°
$\lambda_{макс}$ в спектре поглощения, нм	234, 252, 290, 480, 495, 532	233 254, 290, 477, 495, 530	236, 255, 462, 478, 492
$ЛД_{50}$ (мыши, внутривенно), мг/кг	24,0	12,5	3,7











IV: $R^1 = OCH_3$; $R^2 = CH_3$

V: $R^1 = OCH_3$; $R^2 = CH_2OH$

VI: $R^1 = OH$; $R^2 = CH_3$

coeruleorubidus, последний – Actionomadura carminata. Для строения молекул этих А. характерно наличие даунозамина (3-амино-2, 3, 6-тридезокси-α-L-ликсопиранозы). Получены сотни менее токсичных «полусинтетич.» производных этих антибиотиков, к-рые, однако, по тем или иным причинам не используют в медицинской практике.

А. угнетают грамположит. бактерии и обладают противоопухолевой активностью. Механизм их действия связан с нарушением синтеза нуклеиновых к-т. А. применяют для лечения злокачественных опухолей.

Лит. Борисов В. И. [и др.], «Антибиотики», 1976, т. 21, № 11, с. 1026–30, Антрациклины в раковой химиотерапии. Симпозиум, М., 1981, Antracyclines. Current status and new developments, ed by S. Crooke, S. Reich, N. Y. – [a. o.], 1980, Arcamone F., Doxorubicin. Anticancer antibiotics, N. Y., 1981 (Medicinal chemistry, v. 14)

М. Г. Бражникова

АНТРАЦИ́Т (греч. anthrakitis, от ánthrax – уголь), ископаемый уголь наиб. высокой степени углефикации (метаморфизма). Имеет серовато-черный или черно-серый цвет с металлич. блеском. Анизотропен. В пористой структуре преобладают микропоры с объемом 0,072–0,075 $см^3/г$; общий объем пор ок. 0,1 $см^3/г$. Характеризуется наиб. твердостью в ряду твердых горючих ископаемых (2,0–2,5 по минералогич. шкале) и электропроводностью, высокой плотностью (1,5–1,7 $г/см^3$).

Орг. масса А. характеризуется сравнительно большой влажностью (3–4%), низким выходом летучих в-в (до 9%), не спекается; элементный состав (%): 94–97 C, 1,0–3,0 H и по 1,0–1,5 O и N. А. не содержит гуминовых к-т, а O связан преим. в виде CO-групп. Уд. теплота сгорания 33,8–35,2 МДж/кг.

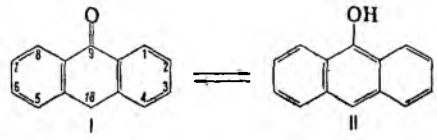
А. – энергетич. топливо и сырье для произ-ва термоантрацита, применяемого в электродном и литейном деле, а также для получения CaC_2, SiC, электрокорунда, термографита, углеграфитовых блоков, порошка для микрофонов, агломерации железных руд, обжига карбонатных пород и др.

А. залегает в пластах разной мощности в отложениях разл. геол. систем, преим. в СССР, Китае и США. Общие запасы в мире составляют ок. 3% от мировых запасов всех видов твердых горючих ископаемых. В СССР достоверные геол. запасы А. превышают 14 млрд. т (1980), годовая добыча более 60 млн. т (1980).

Лит. Технология обогащения антрацитов, М., 1974; Желдаков М. Е., в кн.: Вопросы геологии, минералогии и геохимии углеиосных отложений СССР, Ростов н/Д, 1975, Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР, М., 1978, Осташевская Н. С., Антрациты Горловского бассейна Западной Сибири – сырье для производства электродов, Новосиб., 1978.

С. Г. Аронов.

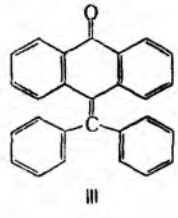
АНТРО́Н [9(10*H*)антраценон], мол. м. 194,24; бесцв. кристаллы; т. пл. 154–155 °C; μ $12{,}1082 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (бензол; 20 °C); раств. в этаноле, бензоле, уксусной к-те, не раств. в воде. Для А. (ф-ла I) характерно таутомерное равновесие с антролом (II):



I II

Кетоформа термодинамически более выгодна, чем гидроксиформа. Содержание формы II в среде изооктана и бензола не превышает 0,2% (20 °C), хлороформа – 12%, ацетона – 20% (40 °C). Сильные основания, напр. триэтиламин, являясь переносчиками протона, повышают содержание II.

По группе CH_2 А. конденсируется с альдегидами и кетонами с образованием производных бензантроиа, с бензофеноном – антрафуксона (III). При нагревании с акрилоинтрилом в присут. щелочных агентов превращается в 10-цианэтилен-9-антрон, с формальдегидом – в 10-метилен-9-антрон. При нитрозировании эфирами азотистой к-ты в присут. C_2H_5ONa образуется оксим антрахинона. А. восстанавливается до антрацена при нагр. в толуоле с водным р-ром NaOH и цинковой пылью в течение 12 ч.



III

В пром-сти А. получают восстановлением 9,10-антрахинона: оловом в смеси уксусной и конц. соляной к-т при 110–118 °C; алюминиевыми стружками или порошком в конц. H_2SO_4 при 30–40 °C; железными стружками и HCl в водной суспензии. Препаративно А. можно синтезировать циклизацией 2-бензилбензойной к-ты под действием HF.

А. и 1-хлор-9-антрон – промежут. продукты в синтезе полициклических кубовых красителей. А. – также аналитический реагент для обнаружения углеводов, с водными р-рами или суспензиями к-рых дает зеленое окрашивание в конц. H_2SO_4.

Лит. Ворожцов Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 4 изд., М., 1955, Горелик М. В., Химия антрахинонов и их производных, М., 1983, с. 124–28

Н. Н. Артамонова

АНХИМЕ́РНОЕ СОДЕ́ЙСТВИЕ, *см. Динамическая стереохимия.*

АПАТИ́Т (от греч. apátē – обман, т.к. А. часто принимали за другие минералы), минерал класса фосфатов общей формулы $Ca_5[PO_4]_3X_2$, где X – обычно F (фторапатит), иногда Cl (хлорапатит). Атомы F в той или иной степени могут замещаться на $(OH)^-$, CO_3^{2-} и O^{2-} (соотв. гидроксил-, карбонат- и оксиапатиты). В кристаллич. решетку А. вместо Ca^{2+} могут внедряться Sr^{2+}, Mn^{2+}, ионы РЗЭ (гл. обр. цериевой подгруппы), что также обусловливает многообразие разновидностей А. В А., содержащемся в фосфоритах, CO_2 изоморфно замещает PO_4^{3-} с образованием фторкарбонатапатита, имеющего пониженное содержание P_2O_5.

А. образует кристаллы гексагон. сингонии, шестигранные, удлиненно-призматич. до игольчатых, редко – таблитчатые с несовершенной спайностью, а также агрегаты (зернистые, иногда почковидные, землистые и др.). Имеет, как правило, бледно-зеленоватый, голубой, желто-зеленый или розовый цвет со стеклянным блеском, на пов-сти излома – с

жирным. Характеризуется высоким показателем лучепреломления (1,640), низким показателем двойного лучепреломления (0,003–0,004), твердостью по минералогич. шкале 5, плотн. 2,95–3,8 г/см³. Т-ра плавления фторапатита 1660 °С, хлорапатита 1530 °С.

А.– распространенный минерал. Генетически связан с разл. магматогенными, метаморфич. и осадочными комплексами. Крупнейшие в мире Хибинские месторождения характеризуются значит. протяженностью (неск. км) и большой мощностью (100–200 м). Минер. образования комплексные: кроме апатита (30–70%) и нефелина (30–50%) включают сфен (1–2%), титаномагнетит, эгирин. Руды хорошо обогащаются флотацией: из руд, содержащих 15–18% P_2O_5, получают апатитовый концентрат (А. к.) с 39,4% P_2O_5 и повыш. содержанием Sr и РЗЭ.

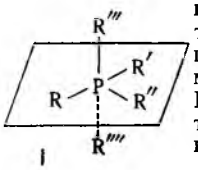
Карбонатитовые месторождения, как правило, содержат комплексные апатит-магнетитовые, апатит-редкометалльные и др. руды, из к-рых А. к. извлекают попутно (обычно флотацией). В СССР к этому типу относится Ковдорское месторождение. Развитые на нем апатит-магнетитовые руды содержат в среднем 6–7% P_2O_5; после выделения магнетита доля апатита возрастает и флотационным обогащением получают А. к., содержащий 36% P_2O_5 и сравнительно большое кол-во Mg, что ограничивает его использование. В больших кол-вах минералы группы А. встречаются в осадочных фосфоритных породах.

Месторождения А. (гл. обр. карбонатитовые) известны и эксплуатируются также в Бразилии (запасы 2,0 млрд. т), ЮАР (1,0 млрд. т) и Финляндии (1,5 млрд. т). Мировые запасы апатитовых руд 23,3 млрд. т.

Основная часть А. применяется в пром-сти фосфорных удобрений и фосфорных солей, небольшая часть – в черной и цветной металлургии, в произ-ве керамики и стекла.

Лит.: Апатиты. [Сб. ст.]. М., 1968; Физика апатита, Новосиб., 1975; Геология месторождений апатита, М., 1980. *А. С. Соколов.*

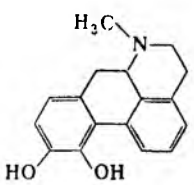
АПИКА́ЛЬНОЕ ПОЛОЖЕ́НИЕ (от лат. apex, род. падеж apicis – верхушка, острие), положение атомов или групп атомов вне плоскости, в к-рой находится большинство др. атомов молекулы. Апикальные заместители имеются в молекулах с конфигурацией тригон. бипирамиды (напр., PCl_5), тетрагон. пирамиды (IF_5), тетрагон. бипирамиды (SbF_5Cl) и др. Так, в соед. ф-лы I заместители R, R′ и R″ занимают экваториальное положение, а R‴ и R⁗ – апикальное.



I

Как правило, апикальная связь длиннее экваториальной и, следовательно, слабее.

АПОМОРФИ́Н (3,4-дигидроксиапорфин), мол. м. 267,17; бесцв. кристаллы; плохо раств. в воде и этаноле (1 : 50), практически не раств. в диэтиловом эфире и хлороформе. На воздухе и на свету зеленеет. Получают действием на морфин соляной к-ты. А.– рвотное и отхаркивающее ср-во. Применяется в виде гидрохлорида при пищ. отравлениях, а также для выработки условнорефлекторной р-ции отвращения к алкоголю при лечении больных хронич. алкоголизмом.



Г. Я. Шварц.

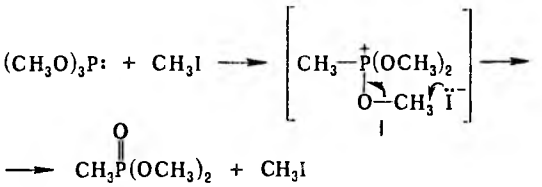
АППРЕТИ́РУЮЩИЕ СРЕ́ДСТВА, см. *Текстильно-вспомогательные вещества.*

АРАХИДО́НОВАЯ КИСЛОТА́, см. *Незаменимые жирные кислоты.*

АРБИТРА́ЖНЫЙ АНА́ЛИЗ, хим. анализ, выполняемый особенно тщательно; обычно проводится для оценки кач-ва материалов в случае возникновения разногласий между поставщиком и потребителем готовой продукции. Международный А. а. выполняется специализир. лабораториями по методикам, заранее согласованным поставщиком и потребителем по позициям, оговоренным заключенными межгосударств. соглашениями. Внутригосударств. А. а. в СССР призван обеспечить высокий уровень кач-ва выпускаемой продукции в соответствии с нормативными документами (ГОСТ, техн. условия). Проводится незаинтересованными лаб. по методикам, соответствующим последним достижениям аналит. химии. Большое значение имеет отбор представительной пробы по спец. методике. *М. Ф. Свидерский.*

АРБОРИЦИ́ДЫ, см. *Гербициды.*

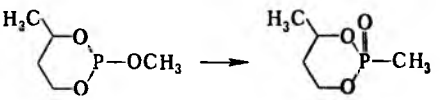
АРБУ́ЗОВА РЕАКЦИЯ (перегруппировка Арбузова), превращ. полных эфиров к-т трехвалентного Р под действием алкилирующих или арилирующих реагентов в фосфорильные соед. с образованием связи С–Р, напр.:



Если вводимый в р-цию алкилгалогенид идентичен образующемуся, его берут в каталитич. кол-вах, в др. случаях – в избытке.

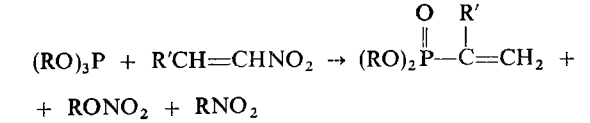
В р-цию вступают фосфиты $(R'O)_3P$, фосфониты $RP(OR')_2$, фосфиниты $R_2P(OR')$, а также их производные, содержащие хотя бы одну группу OR′. Заместители у атома Р, понижающие его нуклеофильность, уменьшают реакц. способность соединения. Так, галогенфосфиты реагируют обычно только в присут. к-т Льюиса. Ариловые эфиры вступают в р-цию с трудом, при этом удается выделить промежуточно образующееся квазифосфониевое соединение типа I.

Триметилфосфит и др. метиловые эфиры в присут. к-т Льюиса дают те же продукты, к-рые образовались бы в А. р., напр.:

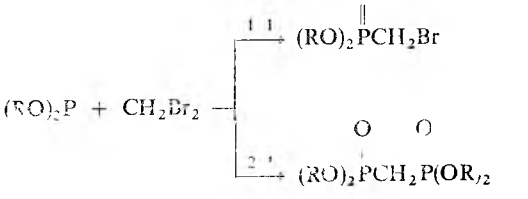


В кач-ве алкилирующих и арилирующих агентов в А. р. могут участвовать алкил- и алкиленгалогениды, галогенпроизводные гетероциклич. соед., галогенкарбонильные соед., ангидриды карбоновых к-т и др. При применении галогенарилов и галогенгетероциклич. соед. А. р. обычно проводят в условиях фотохим. активации (через стадию образования комплекса с переносом заряда).

Винилгалогениды вступают в А. р. с трудом, однако в этом случае р-ция катализируется $NiCl_2$, что позволяет получать нек-рые винилфосфорильные соединения. Для синтеза соед., содержащих алкильные заместители в α-положении, используют р-цию триалкилфосфитов с 1-нитро-1-алкеном:

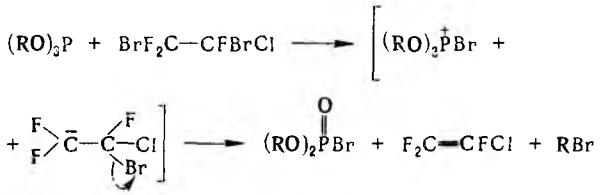


Геминальные и др. дигалогеналканы в зависимости от соотношения реагентов образуют разл. соед.:

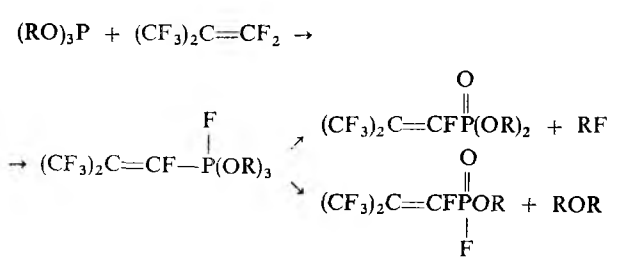


Четыреххлористый углерод образует как трихлорметильные фосфорильные соед. [напр., $(RO)_2P(O)CCl_3$], так и дихлорметилендифосфорильные [напр., $(RO)_2P(O)—CCl_2—(O)P(OR)_2$]; р-ция ускоряется пероксидами или УФ-облучением.

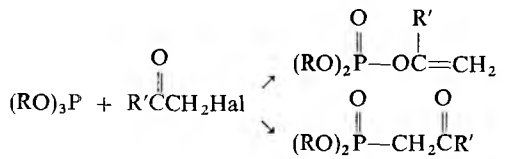
Вицинальные галогенпроизводные, содержащие хотя бы у одного атома С два электроноакцепторных заместителя, с полными фосфитами реагируют не по схеме реакции Арбузова:



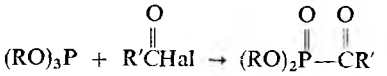
Перфторолефины взаимод. с триалкилфосфитами с образованием в качестве промежуточных соединений фосфоранов:



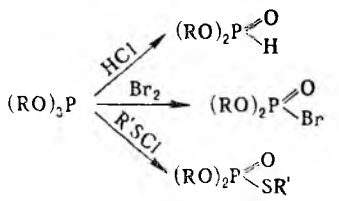
α-Галогенальдегиды и α-галогенкетоны в зависимости от строения реагентов и условий протекания реакции образуют винилфосфаты (*Перкова реакция*) или β-кетофосфонаты:



Ацилгалогениды в р-ции с триалкилфосфитами образуют α-кетофосфонаты:



Реагенты, молекулы к-рых содержат электроф. атомы H, Hal, S, N и др., вступают в р-ции, родственные А. р., в этом случае связь С—Р не образуется, напр.:



Полные тиолфосфиты обычно взаимод. с алкилгалогенидами и галогенациламинами не по схеме А. р. Промежуточно здесь образуются не квазифосфониевые, а квазисульфониевые соед., распадающиеся до галогентиофосфитов, напр.:

А. р. широко используют для получения соед. со связью С—Р, в т. ч. пестицидов, лек. препаратов, экстрагентов и др.

Р-ция открыта А. Е. Арбузовым в 1905.

Лит.: Арбузов Б. А., в кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 3, М., 1954.

Э. Е. Нифантьев.

АРГЕНТОМЕ́ТРИЯ (от лат. argentum – серебро и греч. metréō – измеряю), титриметрич. метод определения анионов (Hal^-, CN^-, PO_4^{3-}, CrO_4^{2-} и др.), образующих малорастворимые соед. или устойчивые комплексы с ионами Ag^+. Исследуемый р-р титруют стандартным р-ром $AgNO_3$ или избыток последнего, введенный в анализируемый р-р, оттитровывают стандартным р-ром NaCl (т. наз. обратное титрование).

В методе Мора индикатором служит р-р K_2CrO_4, образующий с Ag^+ при pH 7–10 осадок Ag_2CrO_4 красного цвета; метод применим для определения хлоридов и бромидов, но не иодидов и роданидов, титрование к-рых сопровождается образованием коллоидных р-ров. В методе Фаянса применяют адсорбц. индикаторы (напр., флуоресцеин, эозин), к-рые адсорбируются на пов-сти осадка, изменяя его цвет. При определении цианидов конечную точку титрования можно устанавливать по появлению мути вследствие образования $Ag[Ag(CN)_2]$, когда молярное отношение $Ag : CN > 0{,}5$, или AgI, если индикатором служит KI в присут. NH_3. Для определения галогенидов часто применяют метод Фольгарда. В этом случае к исследуемому р-ру добавляют избыток р-ра $AgNO_3$, к-рый оттитровывают стандартным р-ром роданида K или NH_4 в присут. соли Fe(III) в кач-ве индикатора. При определении хлоридов возможно взаимод. роданида с AgCl, что приводит к неправильным результатам. Поэтому перед титрованием осадок AgCl отделяют фильтрованием или встряхивают смесь с нитробензолом, слой к-рого на пов-сти осадка предохраняет его от контакта с р-ром. Для установления конечной точки аргентометрич. титрования используют также электрохим. и фотометрич. методы.

Т. М. Малютина.

АРГИНИ́Н (1-амино-4-гуанидиновалериановая к-та, Arg, R) $HN=C(NH_2)NH(CH_2)_3CH(NH_2)COOH$, мол. м. 174,2; бесцв. кристаллы. Для D, L-А., D-А. и L-А. т. пл. соотв. 220–222, 235–240 и 244 °С (все изомеры плавятся с разл.); для L-А. $[\alpha]_D^{20}$ + 26,5° (концентрация 5 г в 100 мл 5 н. HCl). А. раств. в воде, не раств. в эфире; pK_a 2,18 (COOH), 9,09 (NH_2), 13,2 (гуанидиногруппа); p*I* 10,76.

А. – типичная алифатич. α-аминокислота; обладает основными св-вами, образует труднорастворимые соли с флавиановой к-той (8-гидрокси-5,7-динитро-2-нафтолсульфокислота), фосфорномолибденовой и пикриновой. α-Амино- и гуанидиногруппы обладают разл. реакц. способностью, что позволяет проводить процессы, затрагивающие только одну из этих групп. При синтезе аргининсодержащих пептидов гуанидиногруппу защищают бензилоксикарбонильной, *трет*-бутоксикарбонильной или адамантилоксикарбонильной группой, а также нитрогруппой. Для химической модификации гуанидиногрупп остатков А. в белках используют дикарбонильные соед. (ацетилацетон, 2,3-бутадион и др.), что приводит к образованию 6-членных циклов.

L-А. – необходимый компонент пищи для человека и животных (незаменимая кодируемая аминокислота). Встречается во мн. организмах в своб. виде и в составе белков; особенно велико содержание в протаминах и гистонах. L-А. – один из основных метаболитов в *орнитиновом цикле*. Биосинтез может осуществляться из цитруллина. Выделяют из гидролизатов желатины в виде флавианата; м. б. синтезирован из орнитина и цианамида. В спектре ЯМР L-А. хим. сдвиги в D_2O для протонов у α-, β-, γ- и δ-атомов углерода составляют соотв. 3,777, 1,918, 1,703 и 3,256 м. д. При взаимод. А. с α-нафтолом (или 8-гидроксихинолином)

и NaBrO образуются соединения розового цвета (р-ция Сакагучи)

А применяют для синтеза пептидов, в смеси с др аминокислотами – для парэнтерального питания

L-А впервые выделен С Г Хединым в 1895 из рога животного Мировое произ-во ок 500 т/год (1982) *В В Баев*

АРГОН (от греч argos – недеятельный, лат Argon) Ar, хим элемент VIII гр периодич системы, относится к благородным газам, ат н 18, ат м 39,948 Прир А состоит из изотопов с мас ч 36 (0,337% по объему), 38 (0,063%), 40 (99,600%), т е, в отличие от др легких элементов, преобладает самый тяжелый изотоп Причина этого – концентрирование ^{40}Ar в атмосфере в результате распада в лнтосфере ^{40}K посредством захвата орбитального электрона $K + e \rightarrow {}^{40}Ar + \gamma$ (превращ 12% ^{40}K) Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для прир А $62\ 10^{-26}$ м^2 Конфигурация внеш электронной оболочки $3s^23p^6$, энергия ионизации $Ar^0 \rightarrow Ar^+ \rightarrow Ar^{2+}$ соотв 1520,57 и 2665,83 кДж/моль, ван-дер-ваальсов радиус 0,192 нм, ковалентный радиус 0,095 нм

А – самый распространенный из благородных газов элемент В атмосфере его содержится 0,934% по объему (4 10^{14} т), в литосфере – 4 10^{-6}% по массе

А – одноатомный газ без цвета и запаха, т кип 87,29 К, плотн 0,001784 г/см^3 (жидкого при 87 К – 1,40 г/см^3, твердого при 40 К – 1,40 г/см^3), $p_{крит}$ 0,4894 МПа, $d_{крит}$ 0,536 г/см^3, тройная точка т-ра 83,81 К, давл 68,9 кПа, плотн 1,623 г/см^3, C_p^0 20,79 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{пл}$ 1,17 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 6,51 кДж/моль, S^0_{298} 154,73 Дж/(моль К), ур-ния температурной зависимости давления пара над твердым и жидким А соотв $\lg p(Па) = -404,84/T + 9,66944$, $\lg p(Па) = -550,8211/T - 8,784939 \lg T + 0,0174713T + 26,8435$ Теплопроводность 0,0164 Вт/(м К), ε 1,000554 (273,15 К, 0,10133 МПа) Диамагнетик, магн восприимчивость ($-19,4\ 10^{-6}$) не зависит от т-ры Р-римость в воде при нормальном давлении (см^3/л) 52,4 (273 К), 33,6 (293 К), 24,9 (313 К), 20,8 (333 К), 18,1 (353 К) В орг р-рителях А раств значительно лучше, чем в воде Для твердого А кристаллич решетка кубич гранецентрированная (a = 0,542 нм, z = = 4, пространств группа $Fm3m$)

С водой, фенолом, гидрохиноном и ацетоном А образует соед включения, а с электроотрицат атомами в электрич разряде или под действием пучка электронов – эксимеры (см *Благородные газы*)

Получают А в результате *воздуха разделения* при глубоком охлаждении Обогащенная А смесь, содержащая до 40% O_2, подается на разделение в колонну В результате получают 95%-ный А, степень извлечения достигает 0,75–0,80 Дальнейшая очистка от O_2 осуществляется гидрированием в присут платинового кат при 333–343 К, а от N_2 – низкотемпературной ректификацией Применяется также адсорбц метод очистки (от O_2, H_2 и др благородных газов) с использованием активиого угля или молекулярных сит А может быть получен и как побочный продукт из продувочных газов в колоннах для синтеза NH_3

Качественно А обнаруживают с помощью эмиссионного спектрального анализа, осн характеристич линии – 434,80 и 811,53 нм При количеств определении сопутствующие газы (O_2, N_2, H_2, CO_2) связываются специфич реагентами (Ca, Cu, MnO, CuO, NaOH) или отделяются с помощью поглотителей (напр, водных р-ров орг и неорг сульфатов) *Отделение от других благородных газов основано* на разл адсорбируемости их активным углем Используются методы анализа, основаиные на измерении плотности, теплопроводности и др, а также масс-спектрометрич и хроматографич методы

А используют в кач-ве защитной среды при сварке (60–65% получаемого А), получении металлов и в др металлургич процессах (30–35%), в произ ве полупроводниковых материалов, при хим синтезах А применяют также как наполнитель в светотехнике (в разрядных трубках, люминесцентных лампах, 2–3%), электронике (в тиратронах и др), ядерной технике (в ионизац счетчиках и др) Мировое произ-во А (без СССР) 5 10^8–5 10^9 м^3/год

А при давл 0,4 МПа вызывает у человека оцепенение, нервно-мышечные расстройства и затуманенность мышления

А поставляется, транспортируется и хранится в стальных баллонах емкостью 40 л, давление газа в баллоне до 15 МПа Баллоны для чистого А окрашены в серый цвет и имеют сверху зеленую полосу, верх часть баллона для А особой чистоты окрашена в белый цвет, нижняя – в черный А особой чистоты хранится также в стеклянных баллонах емкостью 2 л под давл 0,06–0,07 МПа

А открыт Дж Рэлеем и У Рамзаем в 1894

Лит см при ст *Благородные газы* *В Б Соколов*

АРЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, π-комплексы, содержащие одно или два ароматич кольца (Арен) в кач-ве нейтральных шестиэлектронных донорных лигандов, занимающих по 3 координац места Известны для всех переходных металлов IV–VIII групп Существуют гомолигандные диареновые соед (ф-ла I) и многочисленные гетеролигандные моноареновые соед (напр, ф-лы II), в т ч сэндвичевые (напр, ф-лы III). Известны также $[Арен\,V(CO)_4]^+\,PF_6^-$, $[(Арен)_2MP(CH_3)_3]$ (M = Zr, Hf), мостиковые димерные соед $[Арен\,MCl_2]_2$ (M = Ru, Os) и др Ареновыми лигандами служат бензол и его производные, полиядерные ароматич соединения При координации с металлом ароматич кольца почти всегда сохраняют плоское строение



I II III

I	II	III
M = Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ni; n = 0–2.	M = Cr, Mo, W, Mn, Re; n = 0, 1; L = CO, PR_3, $P(OR)_3$, олефин и др	M = Cr, Mo, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir; n = 0 – 2

А к п м, как правило кристаллич в-ва Их термич разложение приводит к отщеплению лигандов и образованию металлич «зеркала» Р-ции А к п м могут быть связаны с превращениями центр атома металла или лигандов Первые представлены гл обр окислит восстановит процессами и свойственны преим диареновым комплексам напр

$$[(Арен)_2Cr]^+ \underset{O_2\ H_2O}{\overset{S_2O_4^{2-}}{\rightleftharpoons}} [(Арен)_2Cr]$$

Известны случаи протонирования по металлу напр

$$[C_6H_6ReC_5H_5] \xrightarrow{HCl} [C_6H_6Re(H)C_5H_5]^+$$

Для большинства А к п м характерен обмен лигандов, в т ч ареновых

$$[Арен\,Cr(CO)_3] + Арен \rightarrow [Арен'\,Cr(CO)_3] + Арен$$

$$[Арен\,M(CO)_3] + nL \xrightarrow{h\nu} [Арен\,Cr(CO)_{3-n}L_n],$$

где M = Cr, Mo, W L = RNH_2, RCN, R_3P, олефины и др

Р-ции замещения в ареновом лиганде особенно свойственны комплексам $[Арен\,Cr(CO)_3]$, для к-рых описаны электроф замещение водорода (меркурирование ацилиро-

вание, дейтерирование в кислой среде); металлирование (с помощью C_4H_9Li); нуклеоф. замещение галогена: $[(HalC_6H_5)Cr(CO)_3] + MX \rightarrow [(XC_6H_5)Cr(CO)_3] + MHal$, где Hal = Cl, F, X = RNH, R_2N, RO; M = H, Na. Диареновые комплексы в условиях электроф. замещения окисляются, а их катионы в эти р-ции не вступают. Для $[(Арен)_2Cr]$ описано металлирование (с помощью C_4H_9Li или $C_5H_{11}Na$) и протофильный дейтерообмен. Катионы $[(Арен)_2Cr]^+$ тоже претерпевают протофильный дейтерообмен и нуклеоф. замещение галогена. Описано электроф. ацилирование $[C_6H_6ReC_5H_5]$ (с помощью $CH_3COCl/AlCl_3$) в оба лиганда. Комплексы $[АренFeC_5H_4Hal]^+BF_4^-$ легко обменивают галогены как в шести-, так и в пятичленном лиганде на нуклеоф. группы (NH_2, RO, RS, CN и др.). Специфическая р-ция ареновых катионных комплексов – нуклеоф. присоединение к ареновому лиганду, напр.:

$$[(Арен)_2Fe]^{2+} \overset{H^-}{\rightleftarrows} [(АренH)_2Fe],$$

где АренH – неплоский циклогексадиенильный лиганд. Р-ции функц. групп в координированном ареновом кольце аналогичны р-циям соответствующих заместителей в своб. аренах.

Комплексы типа $[(Арен)_2M]^{n+}$, где M = V, Cr, Mo, W, Tc, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, получают обычно методом Фишера, т. е. взаимод. соли переходного металла с ареном в присут. восстановителя (Al-пыль) и катализатора ($AlCl_3$, $AlBr_3$), напр.:

$$3CrCl_3 + 2Al + AlCl_3 + 6Арен \rightarrow 3[(Арен)_2Cr]^+AlCl_4^-$$

Жесткие условия этой р-ции и агрессивность $AlHal_3$ позволяют использовать ее практически только для ароматич. углеводородов, но и в этом случае наблюдаются побочные процессы. Все большее значение приобретает синтез $[(Арен)_2M]$ соконденсацией паров металлов и аренов. Метод требует дорогой аппаратуры, но не имеет таких ограничений, как метод Фишера. Им получены недоступные иным путем диареновые производные Ti, Zr, Hf, Nb и Ta. Подавляющее большинство аренкарбонильных, часть аренциклопентадиенильных и др. гетеролигандных комплексов получают обменом лигандов:

$$Арен + M(CO)_6 \rightarrow [АренM(CO)_3] + 3CO, \text{ где } M = Cr, Mo, W$$

$$(C_5H_5)_2M + Арен \xrightarrow{AlCl_3/Al} [АренMC_5H_5]^+[AlCl_4]^-,$$

где M = Fe, Ru

А. к. п. м. применяют для нанесения металлич. покрытий (пиролизом в вакууме) и для получения особо чистых металлов, а также как катализаторы полимеризации олефинов и диолефинов.

Лит. Волькенау Н А, в кн. Методы элементоорганической химии. π-Комплексы переходных металлов с диенами, аренами, соединениями с σ-связью М—С. М., 1976, с. 127–228. *Н. А. Волькенау*

АРЕНОНИЙ-КАТИОНЫ (арений-катионы, арениевые, арениевые ионы), промежут. частицы при электроф. ароматич. замещении (т. наз. σ-комплексы); производные простейшего бензолониевого (бензениевого) иона. Образуются при присоединении электрофила E^+ к ароматич. молекуле, напр. при протонировании ($E^+ = H^+$) ароматич. углеводородов сильными к-тами.



Лит. Коптюг В А, в кн. Современные проблемы карбониевых ионов, Новосиб., 1975

АРЕНЫ, то же, что ароматич. углеводороды; см. *Ароматические соединения.*

АРИЛ Ar, общее назв. ароматических углеводородных остатков, напр. C_6H_5 – фенил, $CH_3C_6H_4$ – толил, $C_{10}H_7$ – нафтил

АРИЛИРОВАНИЕ, замещение атома H в орг. соед. на арильную группу; в широком смысле – замещение на арильную группу любого атома или атомной группировки, а также получение арильных производных хим. элементов. Р-ции проводят в широком интервале т-р, вплоть до 650 °C. Распространенные агенты А. – ароматич. диазосоединения (р-ции 1–3), реактивы Гриньяра на основе ароматич. галогенпроизводных (4, 5), галогенпроизводные ароматич. углеводородов (6, 7):

$$ArN_2X + Ar'N_2X \xrightarrow[C_2H_5OH \text{ или } CH_3COOH]{80\,^\circ C,\ Cu} \rightarrow Ar—Ar' + 2N_2 + CuX_2 \quad (1)$$

$$RCH{=}CHR' + ArN_2X \xrightarrow[CuCl_2]{5–40\,^\circ C} ArRC{=}CHR' + HX + N_2 \quad (2)$$

$$RSNa + ArN_2X \rightarrow ArSR + N_2 + NaX \quad (3)$$

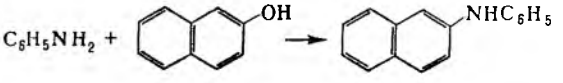
$$CH_3CHO + ArMgBr \xrightarrow[Эфир]{30–40\,^\circ C} \rightarrow CH_3CH(OMgBr)Ar \xrightarrow{H_2O} \rightarrow ArCH(OH)CH_3 + Mg(OH)Br \quad (4)$$

$$SiCl_4 + 4ArMgBr \rightarrow (Ar)_4Si + 4MgClBr \quad (5)$$

$$ArHal + Ar'Hal \xrightarrow[Cu]{100–360\,^\circ C} Ar—Ar' + CuHal_2 \quad (6)$$

$$2ArCl + Si \xrightarrow[Cu]{500–650\,^\circ C} (Ar)_2SiCl_2 \quad (7)$$

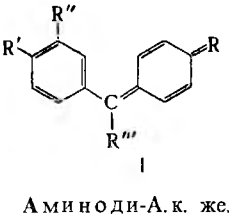
А. является также нуклеоф замещение галогена, гидрокси-, амино- или сульфогруппы в ароматич. соединениях на аминогруппу алифатич. или ароматич. аминов (ариминирование). Такие процессы широко распространены в пром-сти при получении производных анилина, напр.:



А. применяют в произ-ве красителей.

Лит. Волкова Л Г., Левитин И Я., Вольпин М Е., «Успехи химии», 1975, т. 44, № 7, с. 1217–35, Эфрос Л С., Горелик М В., Химия и технология промежуточных продуктов, Л., 1980, Кери Ф., Сандберг Р., Углубленный курс органической химии, пер. с англ., кн. 1–2, М., 1981, Фрейдлина Р Х., Кандрор И И., Копылова Б В., «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1983, № 8, с. 1799–1815. *В. Ф. Травень*

АРИЛМЕТА́НОВЫЕ КРАСИ́ТЕЛИ, производные диарил- и триарилметанов – соотв. диарил- и триарилметановые красители (в более узком смысле – дифенилметановые и трифенилметановые, см. ф-лу I). К А. к. условно относят также их структурные аналоги – *ксантеновые красители* и *акридиновые красители.*



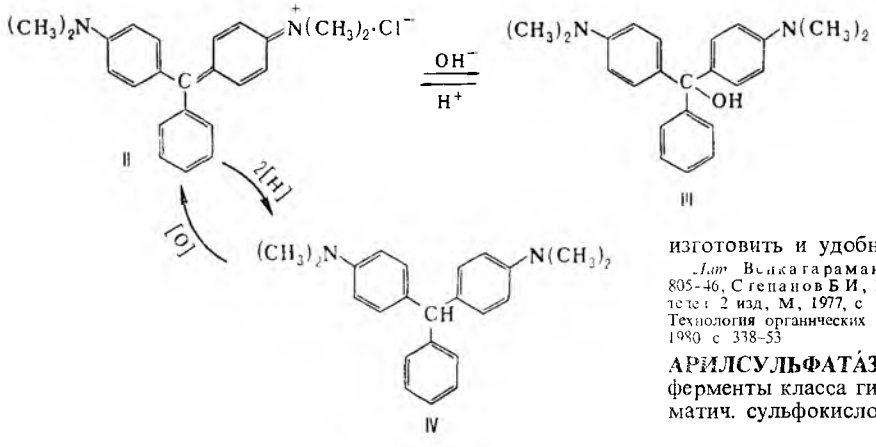
I

А. к. дают окраски желтых, красных, фиолетовых, синих и зеленых тонов. Цвет зависит от числа и типа ароматич. остатков и характера заместителей в них. Наличие заместителей в *орто*-положении к центр. атому углерода приводит к повышению цвета (см. *Цветность органических соединений*).

Аминоди-А. к. желтого цвета из-за низкой устойчивости окрасок к действию света, р-ров щелочей применяют в нетекстильных областях пром-сти и то ограниченно; наиб. применение в текстильной пром-сти имел аурамин [I, $R = \overset{+}{N}(CH_3)_2 \cdot Cl^-$, $R' = N(CH_3)_2$; $R'' = H$; $R''' = NH_2$]. В СССР он не производится из-за канцерогенности.

Аминотри-А. к. подразделяют на диаминотри-А. к.– производные малахитового зеленого [I, R = $\overset{+}{N}(CH_3)_2 \cdot Cl^-$; R′ = $N(CH_3)_2$; R″ = H; R‴ = C_6H_5] и триаминотри-А. к.– производные фуксина [I, R = $\overset{+}{N}H_2 \cdot Cl^-$; R′ = NH_2; R″ = CH_3; R‴ = n-$C_6H_4NH_2$]. Представляют собой соли окрашенных орг. катионов; анионами служат Cl^-, SO_4^{2-} или др.

В щелочной среде аминотри-А. к. (напр., II) с измеримой скоростью обратимо переходят в бесцветные карбинольные основания (III), при действии восстановителей обратимо превращ. также в бесцветные лейкосоединения (IV):



В воде аминотри-А. к. частично гидролизуются до карбинольных оснований, что является причиной их низкой прочности при стирке.

Получают аминотри-А. к. гл. обр. конденсацией ароматич. аминов с бензальдегидом [*основной ярко-зеленый*; ф-ла I, R = $\overset{+}{N}(C_2H_5)_2 \cdot HOOCCOO^-$; R′ = $N(C_2H_5)_2$; R″ = H; R‴ = C_6H_5] или формальдегидом [*кислотный фиолетовый С*; R = $\overset{+}{N}(C_2H_5)CH_2C_6H_4SO_3^-$-$n$; R′ = $N(C_2H_5)CH_2C_6H_4SO_3Na$-$n$; R″ = H; R‴ = n-$C_6H_4N(CH_3)_2$] *с послед. окислением полученного лейкосоединения* действием PbO_2, MnO_2 или бихроматов. Аминотри-А. к. синтезируют также нагреванием кетона Михлера [*4,4′-бис*-(диметиламино)дифенилкетона] с ариламинами в присут. $POCl_3$ [*основной синий К*; ф-ла I, R = $\overset{+}{N}(CH_3)_2 \cdot Cl^-$, R′ = $N(CH_3)_2$; R″ = H; R‴ = n-этиламинонафтил], окислением диметиланилина в присут. $CuSO_4$ [*основной фиолетовый К*; R = $\overset{+}{N}(CH_3)_2 \cdot Cl^-$; R′ = $NHCH_3$; R″ = H; R‴ = n-$C_6H_4N(CH_3)_2$].

Основные аминотри-А. к. образуют с гетерополикислотами, напр. с фосфорномолибденвольфрамовой к-той $H_7[P(W_2O_7)_4(Mo_2O_7)_2]$, нерастворимые соли (*основные таки*)–светопрочные пигменты для полиграфической цветной печати. Основные аминотри-А. к. применяют также для крашения бумаги, изготовления цветных карандашей и т. д.; основной фиолетовый К–индикатор метиловый фиолетовый, основной ярко-зеленый–бактерицидное средство. Карбинольное основание основного фиолетового К (*фиолетовый К жирорастворимый*) применяют в произ-ве паст для шариковых ручек, копировальных бумаг и лент для пишущих машинок.

Кислотные аминотри-А. к. содержат не менее двух сульфогрупп, напр. *кислотный ярко-голубой* 3 [I, R = $\overset{+}{N}(C_2H_5)_2$ R′ = $N(C_2H_5)_2$; R″ = H; R‴ = 2,4-дисульфофенил], кислотный фиолетовый С (см. выше). Наличие сульфогруппы в *орто*-положении к центр. атому углерода повышает прочность красителя при стирке. Их применяют для крашения шерсти, изготовления чернил, типографских красок.

Гидрокситри-А. к.–производные аурина [I, R = O; R′ = OH; R″ = H; R‴ = n-C_6H_4OH] и бензаурина [I, R = O; R′ = OH; R″ = H; R‴ = C_6H_5], содержащие карбоксильную группу в *орто*-положении к группе OH, ограниченно используют в виде хромовых комплексов для крашения натурального шелка.

К гидрокситри-А. к. относятся фталеины и сульфофталеины, используемые как хим. индикаторы. Простейший из них–*фенолфталеин*. Пример сульфофталеина–*феноловый красный* [I, R = O; R′ = ONa; R″ = H; R‴ = o-$C_6H_4SO_3Na$].

Бесцв. лейкосоединения нек-рых А. к. благодаря способности превращаться в красители при действии электроф. реагентов и кислорода воздуха применяют в кач-ве цветообразующих компонент в копировальной и множительной технике.

Обычная выпускная форма А. к.–порошки, однако ряд красителей выпускают в виде конц. р-ров, к-рые проще изготовить и удобнее использовать.

Лит. Венкатараман К., Химия синтетических красителей, т. 2, Л., 1957, с. 805–46; Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, 2 изд., М., 1977, с. 133–69; Чекалин М. А., Пассет Б. В., Иоффе Б. А., Технология органических красителей и промежуточных продуктов, 2 изд., Л., 1980, с. 338–53.

Б. А. Королев.

АРИЛСУЛЬФАТА́ЗЫ (*арилсульфат–сульфогидролазы*), ферменты класса гидролаз, катализирующие гидролиз ароматич. сульфокислот по связи O—S:

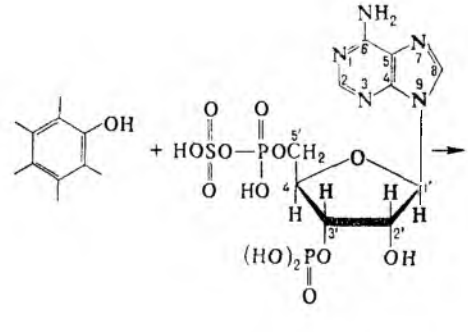
$$ArOSO_3H + H_2O \rightarrow ArOH + H_2SO_4$$

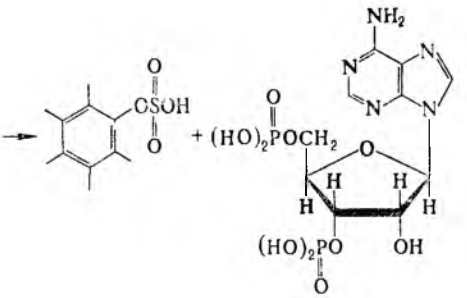
В зависимости от того, *ингибируются* А. *серной к-той* или нет, их делят на два типа. Большинство микробных А. относятся к неингибируемым. Из них наиб. изучены А. из *Aspergillus oryzae* (*мол. м.* 90 тыс.) и *Aerobacter aerogenes* (мол. м. 40,7 тыс.). Фермент из последнего источника отличается большой специфичностью к субстрату. Наиб. исследованные *ингибируемые* А. выделены из печени быка. Они относятся к гликопротеинам, их изоэлектрич. точка (p*I*) составляет 8,3. В зависимости от pH и ионной силы р-ра такие А. могут состоять из 4 или 2 субъединиц с приблизительно одинаковой мол. массой (ок. 25 тыс.). А. содержатся в животных и растит. тканях, грибах, бактериях. Отсутствие нек-рых А. у человека вызывает метахроматич. лейкодистрофию.

Лит. Nicholis R. G., Roy A. B., в кн. The Enzymes, 3 ed., v. 5, N. Y.–L., 1971, p. 21–41; Waheed A., Van Etten R. L., «Biochimica et Biophysica Acta», 1980, v. 614, p. 92–101.

Л. Д. Рудницкий

АРИЛСУЛЬФОТРАНСФЕРА́ЗА (3′-фосфоаденилилсульфат : фенол сульфотрансфераза), фермент класса трансфераз, катализирующий перенос сульфогруппы от 3′-фосфоаденозин-5′-фосфосульфата на производные фенола.





А. из печени крыс состоит из двух примерно одинаковых по мол. массе (ок. 30,5 тыс.) субъединиц; переносит сульфогруппу на катехоламин, серотонин и тирозин. Оптим. каталитич. активность наблюдается при pH 6,4, фермент активируется ионами Mg^{2+}. А. осуществляет в организме детоксикацию производных фенола.

Лит. Anderson R J, Weinshilboum R M, «Clinical Chimistry Acta», 1980, v 103, № 1, p 79–90, Sekura R D, Jakoby W B «Arch Biochem and Biophys» 1981, v 211, № 1, p 352–59 *Л Д Рыш*

АРИНЫ (циклогексадиенины), производные дегидробензола. Образуются, напр., при взаимод. с сильными основаниями (амидами металлов, C_4H_9Li и др) галогенсодержащих ароматич. соед., при дегалогенировании их *о*-дигалогенпроизводных, расщеплении *орто*-замещенных солей диазония. А. легко вступают в р-ции электроф. и нуклеоф. присоединения, а также циклоприсоединения.



Лит. Шарп Дж Т, в кн: Общая органическая химия, пер с англ, т 1, 1981, с 601 17

АРМИРОВАННЫЕ ПЛАСТИКИ (от лат. armo – укрепляю), композиц. материалы на основе полимерного связующего (матрицы) и упрочняющего (армирующего) наполнителя волокнистой структуры. В кач-ве связующего в А. п. применяют синтетич. смолы (эпоксидные, феноло-формальд., полиэфирные), кремнийорг. полимеры, полиамиды, полиимиды, полисульфоны, фторопласты и др. Наполнителями служат неорг. и орг. волокнистые материалы, используемые в виде мононитей, комплексных нитей, коротких (дискретных) волокон, жгутов, тканей, войлоков, нитевидных монокристаллов.

В зависимости от природы наполнителя различают след. виды А. п.: *стеклопластики* (наполнитель – стеклянное волокно), *боропластики* (борное волокно), *асбопластики* (асбестовое волокно), *углепластики* (углеродное волокно), *древесные слоистые пластики* (древесный шпон) и др. А. п. с наполнителями в виде коротких волокон наз. *волокнитами*, в виде тканей – *текстолитами*, в виде бумаги – *гетинаксами*. По характеру ориентации волокон различают однонаправленно, перекрестно и пространственно армированные пластики.

Волокнистый наполнитель, воспринимая напряжения, к-рые возникают при деформации материала, определяет его прочность, жесткость и деформируемость (см. табл.). Связующее, заполняющее межволоконное пространство, придает А. п. монолитность, передает напряжения отдельным волокнам и воспринимает напряжения, действующие в направлениях, отличающихся от направления ориентации волокон. Монолитность А. п. повышается при использовании наполнителя, подвергнутого предварительной обработке, напр. аппретированию, травлению.

Анизотропию св-в А. п., обусловленную существенными различиями в прочностных и деформац. характеристиках наполнителя и связующего, регулируют, изменяя содержание волокон и их взаимное расположение в материале. Расширение диапазона регулирования достигается созданием «гибридных» А. п. (содержащих волокна разл. природы, напр. борные и стеклянные), а также введением нитевидных монокристаллов в межволоконное пространство. Наиб. высокими прочностью, жесткостью, анизотропией св-в характеризуются однонаправленно ориентированные А. п. на основе стеклянных, углеродных, борных и арамидных волокон.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКОВ

Показатель	Однонаправленно ориентированные			Стеклотекстолит	Углеволокнит	Дельта-древесина листовая
	стеклопластики	углепластики	органопластики			
Плотн, г/см^3	1,9–2,1	1,4–1,5	1,3–1,4	1,6–1,8	1,4 1,5	1 2 1,4
Прочность, МПа при растяжении	1200–2500	800–1500	1500–2500	400–800	60 100	150–300
при сжатии	800 1200	600–1400	200–300	300–600	150–200	100 200
Модуль упругости, ГПа	50–68	120–220	50 65	20–40	45–60	20
Ударная вязкость, кДж/м^2	200–300	60–90	250–350	100–200	80	25–80
Температурный коэф линейного расширения $\alpha\ 10^6$, °C^{-1}	2–5	0,2–1	2–10	3 11	0	4 30
Диэлектрич проницаемость	4–6	—	4–6	3 6	—	6–10

Технология произ-ва изделий из А п. включает след. осн. операции: 1) совмещение наполнителя со связующим, напр смачивание и (или) пропитку волокон р-ром или расплавом полимера; 2) сборку и формование заготовки послойной выкладкой на пов-сть формы, намоткой на оправку или протяжкой через формующую фильеру; 3) фиксацию формы изделия (с одноврем. отверждением связующего) на литьевых машинах или гидравлич прессах, а также методами автоклавного или вакуумного формования; 4) мех. обработку изделия, напр. обрезку по контуру, сверление отверстий, шлифование; 5) сборку конструкции и контроль ее кач-ва рентгеновскими, акустическими или механическими методами.

А. п. – конструкционные, электроизоляционные, теплозащитные, коррозионностойкие материалы, широко используемые в хим. машиностроении, автомобиле-, авиа- и станкостроении, в космич. технике, стр-ве, в произ-ве изделий мед. назначения и массового потребления.

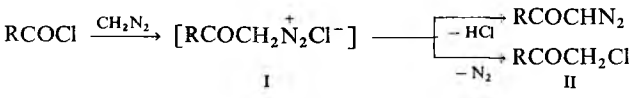
Лит Рабинович А Л, Введение в механику армированных полимеров, М, 1970, Пластики конструкционного назначения, под ред. Е Б Тростянской, М, 1974, Термопласты конструкционного назначения, под ред Е Б Тростянской, М 1975, Гуняев Г М, Структура и свойства полимерных волокнистых композитов, М, 1981, Скудра А М, Булавс Ф Я, Прочность армированных пластиков, М, 1982 *Г М Гуняев*

АРНДТА–АЙСТЕРТА РЕАКЦИЯ, превращ. карбоновой к-ты в след. высший гомолог или его производное. Реализуется через три последовательные стадии: получение галогенангидрида к-ты, получение диазокетона, перегруппировка диазокетона в к-ту или ее производное (*Вольфа перегруппировка*):

$$RCOOH \rightarrow RCOX \xrightarrow{CH_2N_2} RCOCHN_2 \xrightarrow{HY} RCH_2COY,$$

где X – обычно Cl, реже Br; Y = OH, OR′, NR′R″. А.–А. р. применима к алифатич., алициклич., ароматич. и гетероциклич. карбоновым к-там. Использование на второй стадии др. алифатич. диазосоединений вместо CH_2N_2 приводит к α-замещенным к-там или их производным.

Диазокетон образуется в результате элиминирования галогеноводорода из образующегося промежуточно диазоний-галогенида (ф-ла I), к-рый может отщеплять N_2, образуя побочный продукт – хлорметилкетон (II) (р-ция Ниренштайна):



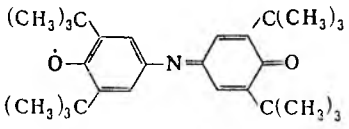
Выделяющийся в р-ции галогеноводород связывают избытком CH_2N_2 или триэтиламином.

А.–А. р. имеет преимущество перед др. методами удлинения цепи карбоновых к-т, поскольку не связана с применением восстановителей. Благодаря этому р-цию можно использовать, напр., для соединений, содержащих нитрогруппу. Суммарный выход по всем трем стадиям А.–А. р. обычно 50–80%. Метод применяют для препаративных целей.

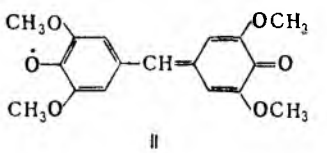
Способ синтеза диазокетонов разработал Ф. Арндт в 1927–28, метод в целом (с использованием перегруппировки Вольфа) – Ф. Арндт и Б. Айстерт в 1935.

Лит.: Кнунянц И. Л [и др.], «Успехи химии», 1958, т. 27, в. 12, с. 1361–436; Фридман А. Л. [и др.], там же, 1972, т. 41, в. 4, с. 722–57. *Е. М. Рохлин.*

АРОКСИ́ЛЬНЫЕ РАДИКА́ЛЫ ArO$^{\cdot}$, образуются при окислении фенолов в бескислородной среде под действием $K_3[Fe(CN)_6]$, PbO_2, Ag_2O и др. Многие выделены в кристаллич. виде, в частности 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксил, гальвиноксил (см. *Гальвиноксильный радикал*), индофеноксил (ф-ла I), сириноксил (II). Неспаренный электрон в А. р. делокализован по системе π-связей, причем спиновая плотность в осн. сосредоточена на атоме О и на атомах С в *орто*- и *пара*-положениях. В ИК-спектре А. р. поглощают в области 1565–1590 $см^{-1}$.

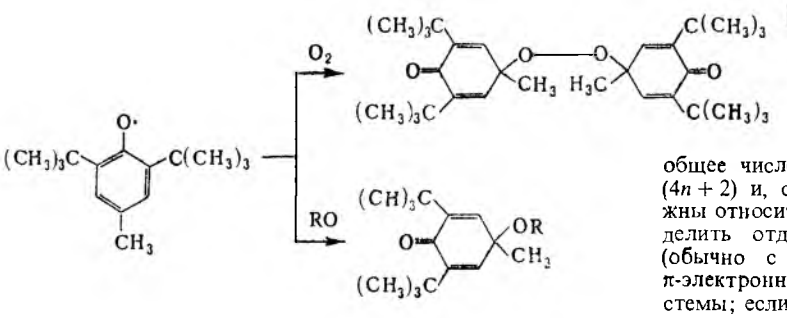


I

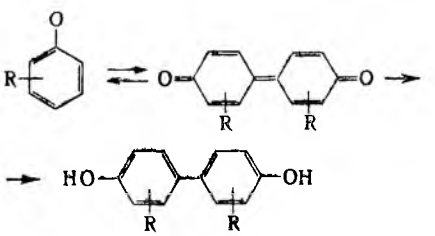


II

А. р. легко восстанавливаются до фенолов. Большинство окисляется O_2 в хинолидные пероксиды, со своб. радикалами рекомбинируют гл. обр. по атому С:



При действии к-т диспропорционируют на фенол и циклогексадиенон. Многие А. р. легко димеризуются:

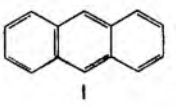


Лит.: Розанцев Э. Г., Шолле В. Д., Органическая химия свободных радикалов, М., 1979.

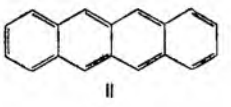
АРОМАТИЗА́ЦИЯ нефтяного сырья, переработка гл. обр. бензино-лигроиновых фракций с целью обогащения их ароматич. углеводородами (бензолом и его ближайшими гомологами). Последние образуются в результате дегидроциклизации парафинов, изомеризации и дегидрирования нафтенов.

АРОМАТИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, характеризуются наличием ароматич. системы связей (см. *Ароматичность*). В более узком смысле к А. с. относят только бензоидные соед., т. е. бензол, би-, три- и полициклич. соед., построенные из конденсированных или неконденсированных бензольных ядер, и их производные (ароматич. углеводороды наз. аренами).

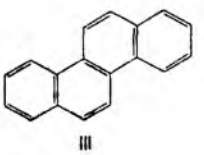
В конденсир. А. с. два соседних «сросшихся» цикла имеют два общих атома. При этом возможны три типа сочленения циклов: линеарное, или линейное, как в антрацене (ф-ла I) и тетрацене (II); ангулярное, или угловое, напр. в фенантрене, хризене (III), пицене (IV); *пери*-сочленение, отличающееся наличием атомов С, общих для трех циклов, как в пирене (V) и коронене (VI). В случае *пери*-сочленения



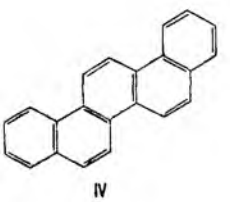
I



II



III



IV



V

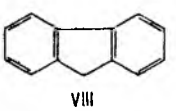


VI

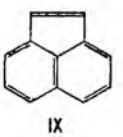
общее число π-электронов не отвечает правилу Хюккеля ($4n + 2$) и, следовательно, соответствующие соед. не должны относиться к ароматическим. Однако в них можно выделить отдельные составляющие их моноциклич. А. с. (обычно с шестью π-электронами) или рассматривать π-электронные оболочки по периметру полициклич. системы; если они включают 10, 14, 18 и т. д. π-электронов, то в соответствии с правилом Хюккеля их относят к ароматическим. Таким же образом можно рассматривать конденсир. А. с., включающие не только шестичленные циклы, напр. инден (VII), флуорен (VIII), аценафтилен (IX):



VII



VIII

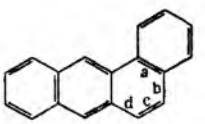


IX

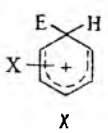
Кроме первых членов ряда, напр. бензола, нафталина, антрацена, к А. с. относятся также их замещенные (гомологи, галогензамещенные, нитросоединения, амины, фенолы, карбонильные соед. и др.). Одним из важных типов А. с.

являются жирноароматич. соединения – гомологи А. с. и их производные с заместителями в алкильных группах, напр. бензилхлорид $C_6H_5CH_2Cl$, фенилуксусная к-та $C_6H_5CH_2COOH$.

По номенклатуре ИЮПАК и в соответствии с традицией моноциклич. А. с. рассматривают как производные бензола: $C_6H_5C_2H_5$ – этилбензол, C_6H_5Cl – хлорбензол, C_6H_5COOH – бензойная к-та, $C_6H_5SO_2Cl$ – бензолсульфохлорид и т. д.; для нек-рых сохранены тривиальные назв.: толуол, ксилол, мезитилен, кумол, цимол, стирол, анилин, фенол, крезол. Назв. неконденсированных полициклических А. с. строятся по заместительному или соединительному типу, напр. $C_6H_5CH_2C_6H_5$ – дифенилметан, $C_6H_5C_6H_5$ – бифенил, $C_6H_5C_6H_4C_6H_5$ – терфенил. Многие конденсир. А. с. имеют тривиальные назв., напр. нафталин, антрацен, фенантрен; назв. более сложных систем основаны на этих тривиальных назв. с добавлением соответствующей приставки и индекса (в квадратных скобках), указывающего место конденсации, напр.:

бензо[а]антрацен 

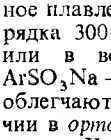
А. с. – жидкости или твердые в-ва, отличающиеся от своих алифатич. и алициклич. аналогов более высокими показателями преломления и поглощением в близкой УФ- или видимой области спектра. Для них характерно наличие т. наз. магнитного кольцевого тока и поглощение в слабопольной («ароматической») части спектра ЯМР (область 6,5–8,0 м. д. для ^1H и 110–170 м. д. для ^{13}C).



X

Для А. с. характерны р-ции замещения. Наиб. изучено и важно электроф. замещение, прежде всего галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование и ацилирование по Фриделю – Крафтсу. Эти р-ции облегчаются и направляются преим. в *орто-* и *пара*-положения при наличии в А. с. заместителей – ориентантов I рода (Alk, Ar, OR, NR_2, SR, F, Cl, Br, I) и затрудняются и направляются преим. в *мета*-положение ориентантами II рода (COR, COOR, CN, NO_2, SO_2R, SO_3H). Электроф. замещение осуществляется по механизму «присоединения – отщепления», обычно включающему образование катионного σ-комплекса (ф-ла X, где X – заместитель в А. с., ориентант I или II рода; E – входящая группа), наз. также интермедиатом Уэланда.

Для А. с. характерно также нуклеоф. замещение при действии N-, O-, S-, C-нуклеофилов, напр. NR_2^-, RO^-, RS^-, $(RCO)_2CH^-$, а также анионов галогенов (наиб. важны р-ции с F^-). При этом замещаемой группой могут служить атомы галогенов, нитро-, амино-, гидрокси-, алкокси-, алкилтио- и сульфогруппы, реже – атомы водорода. Такие р-ции часто реализуются в жестких условиях, напр. щелочное плавление солей сульфокислот проводят при т-рах порядка 300–400 °С (в расплаве щелочи при атм. давлении или в водном р-ре щелочи при повыш. давлении): $ArSO_3Na + 2NaOH \rightarrow ArONa + Na_2SO_3 + H_2O$. Р-ции облегчаются в присут. соединений Cu и особенно при наличии в *орто-* или *пара*-положении к уходящей группе ориентантов II рода.



XI

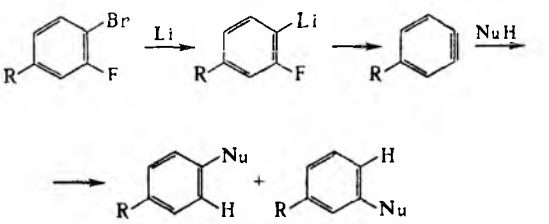
Нуклеоф. замещение может протекать по разл. механизмам. Наиб. известный – «присоединение – отщепление», включающий образование анионного σ-комплекса (XI), наз. комплексом Майзенхаймера. Может осуществляться также радикально-нуклеоф. замещение с промежут. образованием ароматич. анион-радикалов, генерируемых из арилгалогенидов фотохимически или электрохимически:

$$ArX \xrightarrow{+e} [ArX]^{\cdot -} \rightarrow Ar^{\cdot} + X^-$$

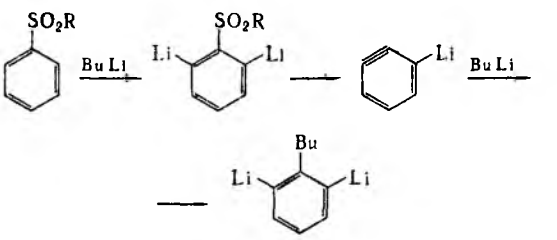
$$Ar^{\cdot} + Nu^- \rightarrow [ArNu]^{\cdot -} \xrightarrow{-e} ArNu$$

(*e* – электрон).

Известны также механизмы «отщепления – присоединения». Напр., при действии металлич. Li или алкиллития, напр. BuLi, на *о*-дигалогенбензолы или при фотолизе *о*-диазобензойных к-т образуются нестабильные и весьма реакционноспособные дегидроароматич. соед. (арины). Конечный продукт нуклеоф. замещения ArNu образуется в таких случаях в результате присоединения нуклеофила по тройной связи. В случае несимметричных соед. образуются смеси двух продуктов:



Поляризация тройной связи обеспечивает селективное присоединение нуклеофила к литийаринам, к-рые образуются, напр., при отщеплении сульфинатов Li или производных H_2SO_3 от 2,6-дилитийсульфонилбензолов:



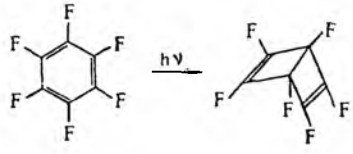
где R = *трет*-C_4H_9, OLi, NR_2'

Меньшее значение имеет гомолитич. замещение А. с., напр. арилирование диазосоединениями и гидроксилирование действием реагента Фентона ($H_2O_2 + CuSO_4 + H_2SO_4$). А. с. могут подвергаться также прямому металлированию. Особенно важны литирование по механизму протофильного замещения и меркурирование, являющееся р-цией электроф. замещения. А. с. могут обменивать галоген на металл (при действии металлов или металлоорг. соед.). С переходными металлами они образуют металлоарены (ареновые π-комплексы), напр. дибензолхром.

Р-ции А. с. по замещающим группам в целом подобны р-циям соответствующих алифатич. соед., однако имеются и существ. особенности. Так, ароматич. амины образуют с HNO_2 устойчивые диазосоединения, способные к азосочетанию и превращающиеся при действии нуклеофилов в разнообразные замещенные А. с., напр. по р-ции Зандмейера. Двойные соли, образуемые галогенидами арилдиазония и галогенидами разл. металлов, при действии порошка Cu, Zn или Bi разлагаются с образованием ароматич. металлоорг. соединений (р-ция Несмеянова).

Из р-ций присоединения А. с. наиб. важно каталитич. гидрирование – общий метод синтеза соед. ряда циклогексана. А. с. присоединяют щелочные металлы; образующиеся продукты, напр. нафтилид натрия $C_{10}H_8^-Na^+$, представляют собой ионные пары катиона металла и анион-радикала А. с. При действии донора протонов (обычно воды) они превращ. в дигидроароматич. соединения. Последние прапара-

тивно получают действием на А.с. Li или Na в жидком NH_3 в присут. алканола (р-ция Бёрча). Менее характерно для А.с. циклоприсоединение. Так, термич. [2 + 4]-циклоприсоединение возможно лишь для активир. А.с., напр. 1,2,4,5-тетраметилбензола (дурола) и нафталина, с использованием активных диенофилов; в случае обычных диенофилов требуется УФ-облучение. Последнее приводит к димеризации или изомеризации А.с., напр :



Жирноароматич. соед. обычно окисляются по атому С алкильной группы, соседнему с ароматич. кольцом, с сохранением бензольных колец. Таким способом получают ароматич. к-ты (напр., терефталевую из *п*-ксилола), альдегиды (*п*-нитробензальдегид из *п*-нитротолуола), кетоны (ацетофенон из этилбензола), спирты (трифенилкарбинол из трифенилметана). Большое практич. значение имеет превращ. алкилароматич. соед. в гидропероксиды, термич. разложение к-рых приводит к фенолам и алифатич. карбонильным соед., напр. синтез фенола и ацетона из гидропероксида кумола (р-ция Сергеева). Конденсир. ароматич системы менее устойчивы к окислению, что используется, напр., в синтезе фталевой к-ты из нафталина.

Ароматич. углеводороды получают в пром-сти из продуктов коксования каменного угля и ароматизацией нефтяных углеводородов, а далее превращ. в разнообразные замещенные. В связи с уменьшением запасов нефти перспективной становится ароматизация алифатич. и алициклич. углеводородов, получаемых при гидрировании каменного угля и на основе синтез-газа. Лаб. способы получения А.с. основаны на превращ. ароматич. углеводородов или др. доступных А.с.; в нек-рых случаях используют дегидрирование производных циклогексана, циклотримеризацию ацетиленов и ароматизацию аддуктов, образующихся по р-ции Дильса–Альдера.

А.с. – важные промежут. и целевые продукты пром. орг. синтеза.

Лит. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А., Начала органической химии, кн. 2, М., 1970, с. 9–268, Эфрос Л. С., Горелик М. В., Химия и технология промежуточных продуктов, Л., 1980, Хинней Х., в кн.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 1, М., 1981, с. 314–455 *Л. И. Беленький*

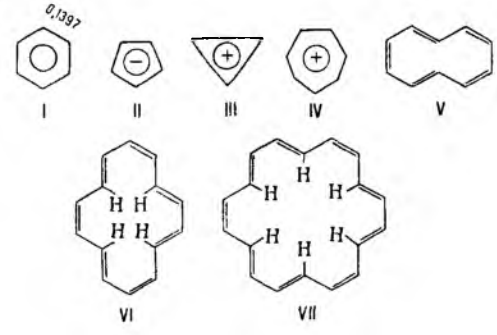
АРОМАТИЧНОСТЬ (от греч. árōma, род. падеж arōmatos – благовоние), понятие, характеризующее совокупность структурных, энергетич. св-в и особенностей реакц. способности циклич. структур с системой сопряженных связей. Термин введен Ф. А. Кекуле (1865) для описания св-в соединений, структурно близких к бензолу – родоначальнику класса *ароматических соединений*.

К числу наиб. важных признаков А. принадлежит склонность ароматич. соед. к замещению, сохраняющему систему сопряженных связей в цикле, а не к присоединению, разрушающему эту систему. Кроме бензола и его производных, такие р-ции характерны для полициклич. ароматич. углеводородов (напр., нафталина, антрацена, фенантрена и их производных), а также для изоэлектронных им сопряженных гетероциклич. соединений. Известно, однако, немало соед. (азулен, фульвен и др.), к-рые также легко вступают в р-ции замещения, но не обладают всеми др признаками А.

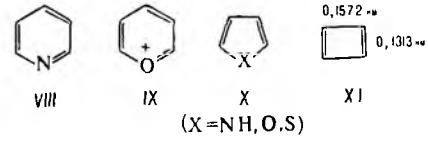
Реакц. способность не может служить точной характеристикой А. еще и потому, что она отражает св-ва не только осн. состояния данного соединения, но и переходного состояния (активиров. комплекса) р-ции, в к-рую это соед. вступает. Поэтому более строгие критерии А. связаны с анализом физ. св-в осн. электронных состояний циклич сопряженных структур Главная трудность состоит в том, что А. не является экспериментально определяемой характеристикой. Поэтому не существует однозначного критерия для установления степени А., т.е. степени подобия св-вам бензола. Ниже рассмотрены наиб. важные признаки А.

Строение электронной оболочки ароматических систем. Тенденция бензола и его производных к сохранению структуры сопряженного кольца в разл. превращениях означает повыш. термодинамич. и кинетич. устойчивость этого структурного фрагмента. Стабилизация (понижение электронной энергии) молекулы или иона, обладающих циклич. структурой, достигается при полном заполнении электронами всех связывающих молекулярных π-орбиталей и вакантности несвязывающих и антисвязывающих орбиталей. Выполнение этих условий достигается, когда общее число π-электронов в циклич. полиене равно $(4n + 2)$, где $n = 0,1,2\ldots$ (правило Хюккеля).

Это правило объясняет устойчивость бензола (ф-ла I) и циклопентадиенильного аниона (II; $n = 1$). Оно позволило правильно предсказать устойчивость циклопропенильного (III; $n = 0$) и циклогептатриенильного (IV; $n = 1$) катионов. Ввиду подобия π-электронных оболочек соед. II–IV и бензола они, как и высшие циклич. полиены – [10], [14], [18]аннулены (V–VII), рассматриваются как ароматич. системы.



Правило Хюккеля можно экстраполировать на ряд сопряженных гетероциклич. соед. – производные пиридина (VIII) и катиона пирилия (IX), изоэлектронные бензолу, пятичленные гетероциклы типа X (пиррол, фуран, тиофен), изоэлектронные циклопентадиенильному аниону. Эти соединения также относят к ароматич. системам.



Для производных соединений II–X и др. более сложных структур, получаемых изоэлектронным замещением метиновых групп в полиенах I–VII, также характерны высокая термодинамич. устойчивость и общая склонность к р-циям замещения в ядре.

Циклич. сопряженные полиены, имеющие в цикле $4n$ π-электронов ($n = 1,2\ldots$), неустойчивы и легко вступают в р-ции присоединения, т.к. обладают незамкнутой электронной оболочкой с частично заполненными несвязывающими орбиталями. Такие соединения, наиб. типичным примером к-рых служит циклобутадиен (XI), относят к антиароматич. системам.

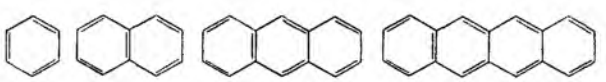
Правила, учитывающие число π-электронов в цикле, полезны для характеристики св-в моноциклич. структур, однако неприложимы к полициклам. При оценке А. последних необходимо учитывать, как соответствуют этим правилам π-электронные оболочки каждого отдельного цикла молекулы. С осторожностью следует пользоваться ими и в случае многозаряженных циклич. ионов. Так, электронные оболочки дикатиона и дианиона циклобутадиена отвечают требованиям правила Хюккеля. Однако эти структуры не-

льзя относить к ароматическим, т. к. дикатион ($n = 0$) устойчив не в плоской форме, обеспечивающей циклич. сопряжение, а в согнутой по диагонали; дианион ($n = 1$) вообще неустойчив.

Энергетические критерии ароматичности. Энергия резонанса. Для определения количеств. меры А., характеризующей повыш. термодинамич. устойчивость ароматич. соед., было сформулировано понятие энергии резонанса (ЭР), или энергии делокализации.

Теплота гидрирования молекулы бензола, формально содержащей три двойные связи, на 151 кДж/моль больше, чем теплота гидрирования трех молекул этилена. Эту величину, связываемую с ЭР, можно рассматривать как энергию, дополнительно затрачиваемую на разрушение циклич. системы сопряженных двойных связей бензольного кольца, стабилизирующей эту структуру. Т. обр., ЭР характеризует вклад циклич. сопряжения в теплоту образования (полную энергию, теплоту атомизации) соединения.

Предложен ряд способов теоретич. оценок ЭР. Они различаются гл. обр. выбором структуры сравнения (т.е. структуры, в к-рой нарушено циклич. сопряжение) с циклич. формой. Обычный подход к вычислению ЭР состоит в сопоставлении π-электронных энергий (E^{π}) циклич. структуры и суммы энергий всех изолированных кратных связей, содержащихся в ней. Однако рассчитываемые т. обр. ЭР, независимо от используемого квантовохим. метода, имеют тенденцию к возрастанию с увеличением размеров π-системы. Это нередко противоречит эксперим. данным о св-вах ароматич. системы. Так, А. в ряду полиаценов – бензол (I), нафталин (XII), антрацен (XIII), тетрацен (XIV) понижается (напр., возрастает склонность к присоединению, увеличивается альтернирование длин связей), а ЭР (приведены в единицах $\beta = 75$ кДж/моль) растут:



I (2,0β) XII (3,68β) XIII (5,31β) XIV (6,93β)

Этого недостатка лишены величины ЭР, рассчитываемые путем сравнения π-электронных энергий циклич. структуры и аналогичного ациклич. сопряженного полиена (М. Дьюар, 1969). Рассчитанные т. обр. величины принято называть ЭР Дьюара (ЭРД). Напр., ЭРД бензола (1,01β) вычисляется при сопоставлении его $E^{\pi} = 8\beta$ с $E^{\pi} = 6{,}99\beta$ 1,3,5-гексатриена, а ЭРД циклобутадиена ($-0{,}47\beta$) – сопоставлением его $E^{\pi} = 4\beta$ с $E^{\pi} = 4{,}47\beta$ 1,3-бутадиена.

Соединения с положит. значениями ЭРД относят к ароматическим, с отрицательными – к антиароматическим, а со значениями ЭРД, близкими к нулю, – к неароматическим. Хотя значения ЭРД варьируют в зависимости от приближений квантовохим. метода расчета, относит. порядок их практически не зависит от выбора метода. Ниже приведены ЭРД в расчете на один π-электрон (ЭРД/*e*; в единицах β), вычисленные по модифициров. методу молекулярных орбиталей Хюккеля:

Бензол	0,065	Пентален	– 0,018
Нафталин	0,055	Азулен	0,023
Антрацен	0,047	Фульвен	– 0,002
Тетрацен	0,042	Пиридин	0,058
[18]Аннулен	0,012	Пиррол	0,039
Циклобутадиен	– 0,268	Фуран	0,007
Азациклобутадиен	– 0,160	Тиофен	0,032

Наиб. ЭРД/*e*, то есть наиб. А., обладает бензол. Понижение ЭРД/*e* отражает понижение ароматич. св-в. Приведенные данные хорошо согласуются со сложившимися представлениями о проявлениях А.

Магнитные критерии ароматичности. Циклич. сопряжение π-электронов приводит к возникновению в молекуле кольцевого тока, к-рый вызывает экзальтацию диамагн. восприимчивости. Поскольку величины кольцевого тока и экзальтации отражают эффективность циклич. сопряжения, они м. б. использованы как количеств. мера А.

К ароматическим относятся соед., в молекулах к-рых поддерживаются наведенные диамагнитные π-электронные кольцевые токи (диатропные системы). В случае [4*n* + 2]аннуленов ($n = 0,1,2\ldots$) существует прямая пропорциональность между силой кольцевого тока и величиной ЭРД. Однако для неальтернантных углеводородов (напр., азулена) и гетероциклич. соед. эта зависимость усложняется. В ряде случаев система м. б. одновременно и диатропной и антиароматической, напр. бицикло[6,2,0]декапентаен.

Наличие индуциров. кольцевого тока в циклич. сопряженных системах характерно проявляется в спектрах протонного магн. резонанса (ПМР), т. к. ток создает анизотропное магн. поле, заметно влияющее на хим. сдвиги протонов, связанных с атомами кольца. Сигналы протонов, *расположенных во внутр. части ароматич. кольца*, смещаются в сторону сильного поля, а сигналы протонов, расположенных на периферии кольца, – в сторону слабого поля. Так, внутр. протоны [14]аннулена (ф-ла VI) и [18]аннулена (VII) проявляются при – 60 °С в спектре ПМР соотв. при 0,0 и – 2,99 м. д., а внешние – при 7,6 и 9,28 м. д.

Для антиароматич. систем [4*n*]аннуленов, наоборот, характерны парамагн. кольцевые токи, приводящие к сдвигу внеш. протонов в сильное поле (паратропные системы). Так, хим. сдвиг внеш. протонов [16]аннулена равен всего 4,8 м. д.

Структурные критерии ароматичности. Важнейшие структурные характеристики молекулы бензола – ее планарность и полная выравненность связей. Молекулу можно рассматривать как ароматическую, если длины углерод-углеродных связей в ней лежат в пределах 0,136–0,143 нм, т. е. близко к 0,1397 нм для молекулы бензола (I). Для нециклич. сопряженных полиеновых структур длины связей С—С составляют 0,144–0,148 нм, а связей С=С – 0,134–0,135 нм. Еще большее альтернирование длин связей характерно для антиароматич. структур. Это подтверждается данными строгих неэмпирич. расчетов геометрич. параметров циклобутадиена и эксперим. данными для его производных.

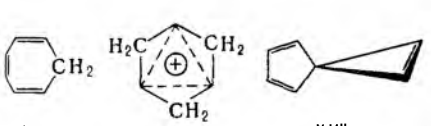
Предложены разл. выражения для количеств. характеристики А. по степени альтернирования длин связей, напр. для углеводородов вводится индекс А. ($HOMA_d$):

$$HOMA_d = 1 - \frac{a}{n}\sum_{r}^{n}(X_r - 1{,}397)^2,$$

где $a = 98{,}89$, X_r – длина *r*-ной связи (в Å), n – число связей. Для бензола $HOMA_d$ максимален и равен 1, для циклобутадиена минимален (0,863). Азулен с $HOMA_d = 0{,}921$ занимает промежут. положение, характерное для неароматич. систем.

Развитие концепции ароматичности. Главная характеристика – энергетич. стабилизация структуры при молекулярной геометрии, создающей оптимальные условия для соответствующих электронных взаимодействий. Установление аналогичных связей между пространственным и электронным строением молекул др. структурных типов привело к расширению понятия А.

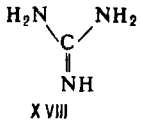
Повыш. устойчивость гомосопряженных систем (относительно др. изомерных форм), в к-рых число π-электронов равно (4*n* + 2), привела к выработке понятия гомоароматичности. Представителями гомоароматич. систем служат, напр., 1,3,5-циклогептатриен (гомобензол; XV) и *трис*-гомоциклопропенильный катион (XVI).



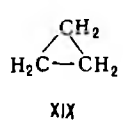
XV XVI XVII

К спироароматич. системам принадлежат ненасыщ. спирановые структуры, в к-рых перекрывание двух ортогональных систем π-орбиталей приводит к стабилизирующему эффекту. Последний достигается, когда число π-электронов в обоих циклах равно $(4n+2)$, напр. в [4,2]спиларене (XVII).

Понятие А. привлекается даже для характеристики энергетически устойчивых нециклич. структур [напр., дианиона триметилена и его изоэлектронного аналога гуанидина (XVIII)] – Y-ароматичность; для насыщ. циклов [напр., циклоалканов с нечетным числом метиленовых звеньев, как циклопропан (XIX)] – сигма-ароматичность; трехмерных каркасных структур – трехмерная ароматичность.

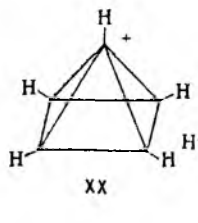


XVIII

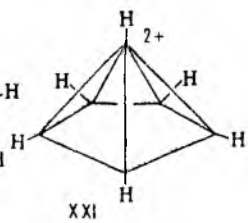


XIX

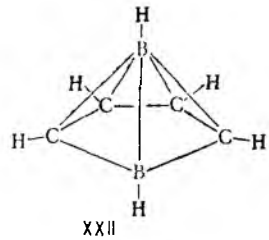
Примеры структур с трехмерной А. – углеводородные катионы $(CH)_5^+$ (ф-ла XX), $(CH)_6^{2+}$ (XXI), производные к-рых известны, нидо- и клозокарбораны (XXII и XXIII), π-комплексы типа *железа карбонилов* и др. (см. *Карбонилы металлов*), сэндвичевые структуры типа *ферроцена*, металлоорг. *кластеры* – производные переходных металлов. Во всех этих структурах реализуется замкнутая оболочка валентных электронов, заполняющих только связывающие молекулярные орбитали. Для разл. типов каркасных структур, напр. пирамидальных, сэндвичевых, бипирамидальных, разработаны специфич. правила электронного счета, определяющие их устойчивость, т. е. ароматичность.



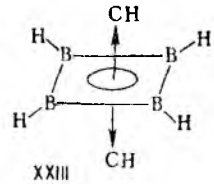
XX



XXI



XXII



XXIII

Понятие А. успешно привлекается для описания энергетич. характеристик переходных состояний термич. перициклич р-ций. Такие р-ции осуществляются через переходные состояния, к-рые в зависимости от конформации цикла содержат $4n+2$ (хюккелевские системы) или $4n$ (мебиусовские системы) π-электронов.

Лит. Геррет П Дж, в кн. Общая органическая химия, пер. с англ., т. 1, М. 1981, с. 281–314; Глуховцев М. Н. [и др.], «Успехи химии», 1985, т. 54, № 1, с. 86–125; Lewis D., Peters D., Facts and theories of aromaticity, L. – Basingstoke, 1975; Dewar M. J. S., McKee M. L., «Pure Appl. Chem.», 1980, v. 52, № 6, p. 1431–41; Minkin V. I., Minyaev R. M., в кн.: Progress in theoretical organic chemistry, v. 3, Amst. – [a. o.], 1982, p. 121–55.

В. И. Минкин.

АРРЕНИУСА УРАВНЕНИЕ, температурная зависимость константы скорости k элементарной хим. р-ции:

$$k = A\exp(-E_a/kT),$$

где A – предэкспоненциальный множитель (размерность совпадает с размерностью k), E_a – энергия активации, обычно принимающая положит. значения, T – абс. т-ра, k – постоянная Больцмана. Принято приводить E_a в расчете не на одну молекулу, а на число частиц $N_A = 6{,}02\cdot10^{23}$ (постоянная Авогадро) и выражать в кДж/моль; в этих случаях в А. у. величину k заменяют газовой постоянной R. График зависимости $\ln k$ от $1/kT$ (аррениусов график) – прямая линия, отрицат. наклон к-рой определяется энергией активации E_a и характеризует положит. температурную зависимость k.

Согласно микроскопич. кинетич. интерпретации А. у., наличие предэкспоненц. множителя A обусловлено равновесным максвелл-больцмановским распределением реагирующих частиц, а также тем, что зависимость вероятности р-ции от энергии E этих частиц имеет пороговый характер. Последнее означает, что вероятность р-ции начинает быстро возрастать, как только E достигает нек-рой величины E_0. В такой ситуации k выражается ур-нием, в к-ром E_a заменено на E_0, а A является ф-цией т-ры. Следовательно, А. у. – аппроксимация температурной зависимости истинной константы скорости в ограниченном температурном интервале. Для рассматриваемого процесса изменение энергии ΔE реагирующих частиц, к-рое вызывает заметное изменение вероятности р-ции (напр., вдвое), существенно меньше средней тепловой энергии частицы kT. Если это условие не выполняется, аррениусов график отклоняется от прямой линии. Наиб. существенные отклонения от А. у. обусловлены туннельным эффектом, когда в р-цию вступают частицы с энергией много меньшей E_0. Туннельный эффект, в частности, ответствен за сильное нарушение аррениусовой зависимости константы скорости в условиях низких т-р (при $\Delta E \gg kT$), когда $\ln k$ при увеличении $1/kT$ перестает убывать и принимает постоянное значение.

А. у. применимо к ми. сложным р-циям; в этих случаях E_a обычно наз. кажущейся энергией активации. Для нек-рых сложных р-ций аррениусов график представляет собой кривую линию; если его используют для определения величин A и E_a, необходимо указывать соответствующие концентрационный и температурный интервалы.

Для нек-рых р-ций температурная зависимость k может быть представлена в виде А. у. лишь формально, с отрицат. значением E_a. Часто это указывает на то, что в совокупность элементарных процессов, определяющих р-цию, входит равновесная стадия, для к-рой температурная зависимость константы равновесия K выражается ур-нием:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2},$$

где ΔH^0 – стандартное изменение энтальпии р-ции, к-рое может принимать как положительные, так и отрицат. значения.

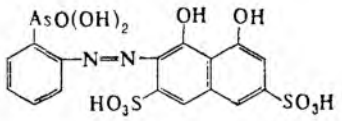
Ур-ние было предложено С. Аррениусом в 1889.

Е. Е. Никитин.

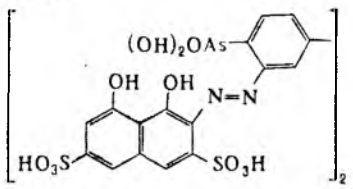
АРСЕНА́ЗО, орг. реагенты, получаемые азосочетанием хромотроповой к-ты с диазонием фениларсоновой к-ты и ее разл. замещенных. Применяют как реагенты для концентрирования, разделения (в частности, осаждением и экстракцией) и определения более 40 элементов. Наиб. важные из реагентов этой группы рассмотрены ниже.

Арсеназо I (уранон, 3-[(2-арсонофенил)азо]-4,5-дигидрокси-2,7-нафталиндисульфокислота; ф-ла I), мол. м. 548,32. Обычно применяют в виде смеси с динатриевой солью и NaCl. Эта смесь представляет собой красно-коричневое в-во, хорошо раств. в воде. А. I разрушается под действием сильных окислителей и восстановителей. Используется как реагент для фотометрич. определения U (IV, VI), Th, Zr, Al, Be, РЗЭ и др., для люминесцентного определения Be. Служит металлохромным индикатором для комплексонометрич. титрования Ca и Mg (при pH 10), РЗЭ (pH < 6). Пределы обнаружения элементов с применением А. I 0,1–1 мкг/мл.

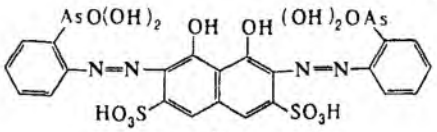
Арсеназо II (ф-ла II), мол. м. 1094,63. Представляет собой темно-коричневое в-во, раств. в воде. Дает с элементами более прочные комплексы, чем А. I, и поэтому позволяет определять элементы в более кислой области в присут. маскирующих комплексообразующих в-в. Реагент взаимод. в кислых средах с Zr, Hf, Th, Ti, U(IV), Fe(III),



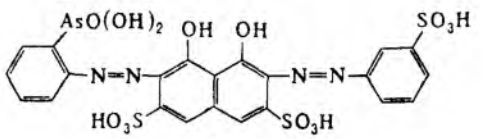
I



II



III



IV

в слабокислых и нейтральных средах – с Al, In, Ga, U(VI), РЗЭ, Cu, Be, в щелочных средах – с Ca, Mg, Ba, Zn, Cd, Pb.

Арсеназо III (3,6-*бис*-[(2-арсонофеинил)азо]-4,5-дигидрокси-2,7-нафталиндисульфокислота; ф-ла III), мол. м. 776,35. Темно-красное в-во, умеренно раств. в воде, хорошо – в водных р-рах $NaHCO_3$. При pH < 4 окраска водных р-ров розовая или красно-малиновая, при pH > > 5 – фиолетовая или синяя. А. III образует с металлами (M) очень прочные комплексы, что позволяет определять их в кислых средах: M(IV) и M(V) – в 6–10 н. HCl или H_2SO_4, M(II) и M(III) – при pH 1–4. Р-ции комплексообразования контрастны: $\lambda_{макс}$ реагента 540 нм, комплексов – 665 нм. Реагент применяют для фотометрич. определения и концентрирования (в т. ч. экстракцией) Zr, Hf, Sc, актиноидов и лантаноидов, V, Ga, Ba, Be и нек-рых др. элементов. Фотометрич. методы с использованием А. III характеризуются высокой избирательностью и чувствительностью (предел обнаружения 0,01–0,1 мкг/мл). Реагент широко применяют в непрерывно действующих автоматич. анализаторах.

Арсеназо М (3-[2-арсонофеинил)азо]-4,5-дигидрокси-6-[(3-сульфофенил)азо]-2,7-нафталиндисульфокислота; ф-ла IV), мол. м. 732,49. Темно-красное в-во, хорошо раств. в воде, хуже – в этаноле и ацетоне. При pH 3 $\lambda_{макс}$ водных р-ров А. М 540 нм, р-ров комплексов с металлами 640 нм. Реагент применяют для фотометрич. определения La и общей суммы РЗЭ ($\varepsilon_\lambda \sim 10^5$), а также Cu, Ca, Pb. Определению не мешает U.

Лит.: Саввин С. Б., Органические реагенты группы арсеназо III, М., 1971; Саввин С. Б., Кузин Э. Л., Электронные спектры и структура органических реагентов, М., 1974.

С. Б. Саввин.

АРСЕНАТЫ (от лат. arsenicum – мышьяк), соли кислородсодержащих к-т As. Различают А.(V) и А.(III) (устаревшее назв. – арсениты). Известны А., в к-рых одновременно присутствуют As(III) и As(V), напр. $Cr_2As^{III}As^{V}_3O_{12}$.

А.(V) и А.(III) – производные соответствующих ортомышьяковых (H_3AsO_4 и H_3AsO_3), метамышьяковых ($HAsO_3$ и $HAsO_2$) и полимышьяковых (напр., $H_4As_2O_7$ и $H_4As_2O_5$, $H_5As_3O_{10}$, $H_2As_4O_7$) к-т; в своб. виде из указанных к-т получена только H_3AsO_4. Наиб. распространены ортоарсенаты(V) и метаарсенаты(III), часто называемые просто А. В основе структуры А.(V) лежат тетраэдры AsO_4, причем ортоарсенаты обычно построены из изолиров. тетраэдров, а метаарсенаты имеют цепочечную или циклич. структуру (кольца из 3 или 4 тетраэдров, соединенных вершинами). В основе структуры А.(III) лежат сплюснутые пирамиды AsO_3, к-рые могут соединяться в цепи через атомы O.

Гидро- и дигидроортоарсенаты(V) при нагр. отщепляют воду и превращ. соотв. в пиро- и метаарсенаты(V). В кач-ве промежут. продуктов м. б. получены и др. соединения, напр.: $NaH_2AsO_4 \xrightarrow{90\,^\circ C} Na_2H_2As_2O_7 \xrightarrow{\sim 135\,^\circ C} \rightarrow Na_3H_2As_3O_{10} \xrightarrow{230\,^\circ C} NaAsO_3$. При гидролизе мета- и пироарсенатов(V) образуются гидроарсенаты(V). При высоких т-рах (около или выше т-ры плавления) метаарсенаты(V) разлагаются до пироарсенатов(V), к-рые далее могут переходить в ортоарсенаты(V), обладающие наиб. термич. устойчивостью. При термич. разложении последних могут образовываться оксоарсенаты(V). Безводные А.(III) при 300–550 °C диспропорционируют с образованием А.(V) и As. Метаарсенаты(III) могут предварительно разлагаться до пиро- или ортоарсенатов(III) с отщеплением As_2O_3.

А. щелочных металлов, а также гидроарсенаты(V) щелзем. и нек-рых тяжелых металлов раств. в воде, А.(III) щелзем. металлов малорастворимы, все остальные А. практически не раств. в воде. А. разлагаются минер. к-тами и р-рами щелочей. А.(III) в щелочных р-рах – сильные восстановители.

А. известны для всех металлов, кроме Au и металлов платиновой группы. Щелочные металлы образуют безводные мета-, пиро- и ортоарсенаты(V), плавящиеся конгруэнтно, и триарсенаты, плавящиеся инконгруэнтно. Щелзем. и др. металлы в степени окисления +2 в отсутствие воды образуют мета-, пиро- и ортоарсенаты(V), а также оксоарсенаты(V), напр. состава $6MO \cdot As_2O_5$. Из А.(III) чаще других встречаются $M^{II}(AsO_2)_2$ и $M^{II}_3(AsO_3)_2$.

Для элементов в степени окисления +3 характерно образование ортоарсенатов(V). А.(III), выделенные из водных р-ров, обычно имеют состав $M(AsO_2)_3 \cdot nH_2O$, полученные в отсутствие воды – $MAsO_3$. Для элементов в степени окисления +4 характерны гидроарсенаты(V) и пироарсенаты(V). Примеры А.(V) металлов в степени окисления +5: $NbOAsO_4 \cdot 4H_2O$ и $NbO(HAsO_4)_3 \cdot 5H_2O$.

Существуют двойные А., напр. $M^{I}M^{II}AsO_4$, $M^{I}M^{III}(AsO_4)_2$. Из А., содержащих др. анионы, наиб. изучены $M^{II}_5(AsO_4)_3X$, где $X = OH^-$, F^-, Cl^- и др.

Известно ок. 85 прир. минералов, относящихся к А.(V): скородит $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$, эритрин $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$, оливенит $Cu_2AsO_4(OH)$, миметизит $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ и др. Природные А.(III) – очень редкие минералы, напр. арманит $Mn_3(AsO_3)_2$.

А. получают в осн. взаимод. оксидов As или р-ров мышьяковых к-т с оксидами, гидроксидами или карбонатами металлов, А. тяжелых металлов – р-цией их солей с Na_3AsO_4 или $NaAsO_2$ (иногда с Li_3AsO_4 или $LiAsO_2$) в р-ре. А.(V) синтезируют также окислением А.(III).

А. – диэлектрики или полупроводники с большой шириной запрещенной зоны. Многие, напр. KH_2AsO_4 или арсенаты РЗЭ, – сегнето- и пьезоэлектрики. Нек-рые А. – антиферромагнетики. Среди А. есть и твердые электролиты, напр. $Ag_7I_4AsO_4$, $NaZr_2(AsO_4)_3$.

Гидроарсенат(V) натрия $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ – бесцв. кристаллы; т. пл. 57 °C (см также табл.); раств. в воде, спирте и глицерине, не раств. в эфире. Получают нагреванием смеси As_2O_3 с $NaNO_3$ с послед. гидролизом и перекристаллизацией из водного р-ра или окислением р-ра $NaAsO_2$ кислородом воздуха в присут. $CuSO_4$ либо анодным окислением. Инсектицид, антисептическое средство.

Дигидроарсенат(V) калия KH_2AsO_4 – бесцв. кристаллы, решетка тетрагональная ($a = 0{,}76290$ нм, $c = 0{,}71612$ нм, $z = 4$, пространств. группы $I\bar{4}2d$); не раств. в спирте, раств. в воде и глицерине. Это соединение, как и А. аммония, Rb, Cs, – материал нелинейной оптики.

СВОЙСТВА АРСЕНАТОВ

Соединение	Плотн., г/см³	Р-римость в воде (25°С), % по массе	Т-ра обезвоживания гидрата, °С	Т. разл., °С
Арсенат(V) лития Li_3AsO_4	3,07	0,095	1150*	—
Гидроарсенат(V) натрия $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$	1,864	28,3	56–100	220
Дигидроарсенат(V) калия KH_2AsO_4	2,88	23	—	211
Дигидроарсенат(V) аммония $(NH_4)H_2AsO_4$	2,34	32,8	—	284
Арсенат(V) магния $Mg_3(AsO_4)_2$	3,9	—	1450*	> 1100
Арсенат(V) кальция $Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 5H_2O$	2,70	0,013	135–310 (1500)*	—
Арсенат(V) меди $Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$	3,86	—	110–440	> 750
Гидроксоарсенат(V) меди $Cu_2AsO_4(OH)$	4,54	—	—	490
Арсенат(V) кобальта $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	3,178	—	120–400	~ 1000
Гидроарсенат(V) свинца $PbHAsO_4$	6,05	$2 \cdot 10^{-4}$	—	400
Арсенат(V) цинка $Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$	3,79	—	350	—
Гидроарсенат(V) циркония $Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$	3,36	—	100–110	280
Арсенат(III) натрия $NaAsO_2$	3,49	61	—	550
Гидроарсенат(III) калия $KH(AsO_2)_2 \cdot H_2O$	—	77	100	300
Арсенат(III) кальция $Ca(AsO_2)_2$	—	0,09	—	500

* Т-ра плавления безводной соли.

Гидроарсенат(V) свинца $PbHAsO_4$ – белые кристаллы. Подобно арсенатам Ca, Zn, Cu, Mg – инсектицид и фунгицид, антисептич. ср-во для пропитки древесины, компонент необрастающих красок для судов.

Арсенат(V) кобальта $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ – розовые кристаллы. Пигмент для росписи на стекле и фарфоре, компонент шихты в произ-ве цветного стекла.

Арсенат(III) кальция. Техн. продукт – смесь метаарсената(III) $Ca(AsO_2)_2$ с ортоарсенатом(III) $Ca_3(AsO_3)_2$. Получают взаимод. As_2O_3 с $Ca(OH)_2$ при нагревании. Инсектицид, бактерицидное ср-во, компонент смеси для протравливания семян, необрастающих красок для судов.

Гидроксоарсенат(III) меди (зелень Шееле) $Cu_3(AsO_3)_2 \cdot nCu(OH)_2 \cdot mH_2O$ (где $n = 1-3$) – желтовато-зеленое или темно-зеленое твердое в-во; не раств. в воде и спирте. Получают взаимод. $CuSO_4$, As_2O_3 и Na_2CO_3 в водном р-ре. Арсенат(III)-ацетат меди (парижская, или швейнфуртская, зелень) $Cu_4(AsO_2)_6(CH_3CO_2)_2$ – изумрудно-зеленое твердое в-во; плотн. ~3,2 г/см³; не раств. в воде и спирте, водой постепенно гидролизуется с отщеплением As_2O_3. Получают взаимод. р-ров $CuSO_4$, CH_3CO_2Na и $NaAsO_2$ или действием CH_3CO_2H и As_2O_3 на $Cu_2(OH)_2CO_3$ при нагревании. Оба соед. – инсектициды и фунгициды, компоненты необрастающих красок для судов, пигменты для художеств. красок.

А., в особенности водорастворимые, – сильные яды.

Лит.: Рцхиладзе В. Г., Мышьяк, М., 1969; Позин М. Е., Технология минеральных солей ..., 4 изд., ч. 2, Л., 1974, с. 1396–1429; Keller P., «Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte», 1971, H. 11, S. 479–510. *П. И. Федоров*

АРСЕНИДЫ (от лат. arsenicum – мышьяк), соед. As с более электроположит. элементами. Известны для всех металлов (и полуметаллов), кроме Sb, Bi, Pb и Tl.

А. – кристаллич. высокоплавкие соед. с металлич. блеском, обычно серебристо-белого или светло-серого цвета (иногда желтого или красного). Обладают полупроводниковой, полуметаллич. или металлич. (низшие А.) проводимостью. Нек-рые А. переходных металлов, напр. Cr_2As и Fe_2As, – антиферромагнетики. Высокими точками Нееля отличаются CrAs (823 К), Mn_2As (580 К). MnAs – ферромагнетик. Нек-рые А., напр. $MoAs_2$, Pd_2As, при $T < 1$ К становятся сверхпроводниками.

Щелочные металлы образуют А. типов MAs и M_3As, для Na и K известны $NaAs_5$ и KAs_2. Из элементов подгруппы Ib Cu образует плавящийся конгруэнтно Cu_3As наряду с др. низшими (напр., Cu_8As, Cu_6As) и высшими (напр., CuAs) А. Элементы II группы образуют А. типа M_3As_2, плавящиеся конгруэнтно, и высшие MAs_2 (M – Be, Cd, Zn), MAs_3 и MAs_4 (M – щел.-зем. металл).

Элементы подгруппы IIIa, кроме Tl, образуют плавящиеся конгруэнтно моноарсениды MAs, кристаллизующиеся в структуре сфалерита. Это – полупроводники с понижающимися от B к In т-рами плавления и уменьшающейся шириной запрещенной зоны. Для B известен также низший арсенид B_6As. Арсениды РЗЭ изучены мало. Наиб. характерны для них моноарсениды MAs со структурой типа NaCl, диарсениды MAs_2, а также M_3As_4. Наиб. число А. (8) известно для Eu. Для U и Th известны А. типов MAs, M_3As_4 и MAs_2, а также U_2As.

Элементы подгруппы IVa (кроме C и Pb) образуют плавящиеся конгруэнтно MAs. Для Si и Ge также известны MAs_2, для Sn – Sn_3As_4. Для элементов подгруппы Ti характерны соед. M_4As, MAs, MAs_2. Переходные металлы V–VII групп образуют А. состава M_3As, M_2As, M_5As_2, MAs, MAs_2. Для этих элементов характерна тенденция к уменьшению числа образующихся А. при переходе от четвертого периода к пятому и шестому. Число А. уменьшается также при переходе от V к VII группе и снова увеличивается при переходе к подгруппе Ni. Наиб. число А. известно для V (7) и для Ni (8), тогда как для Re и Os – только по одному (Re_3As_7 и $OsAs_2$).

Существуют двойные арсениды: MM′As (напр., NaCdAs и FeMnAs), MM'_2As_2 ($CaNi_2As_2$ и др.), $M^{II}M^{IV}As_2$ (напр., $CdGeAs_2$) и др. Известны тройные интерметаллич. соед. и соли со сложными анионами, напр. XAs_4^- (X = Ge, Si, Zn, Co и др.), способными образовывать цепочечные, слоистые и каркасные структуры. К А. близки соед. с двумя электроотрицат. элементами в молекуле. Это арсенофосфиды MAsP и арсенохалькогениды, в частности арсеносульфиды MAsS. *Большинство из них* – полупроводники.

А. щелочных металлов гидролизуются водой с выделением AsH_3. Арсениды щел.-зем. металлов с водой реагируют медленно, легко – с разб. к-тами. А. тяжелых металлов (*d*-элементов), как правило, с водой практически не взаимод., реагируют с к-тами и при сплавлении – со щелочами. С увеличением содержания As в молекуле хим. стойкость А. увеличивается. При действии окислителей или при нагр. на воздухе А. окисляются до арсенатов(III) или As_2O_3. Высшие А. при нагр. отщепляют часть As.

Известно ок. 25 прир. минералов, относящихся к А.; важнейшие из них – смальтин $CoAs_{3-x}$, кобальтин CoAsS, никелин NiAs, лелингит $FeAs_2$, арсенопирит FeAsS, сперрилит $PtAs_2$.

А. получают чаще всего сплавлением As с соответствующим металлом в вакууме, инертной атмосфере, под давлением пара As или под слоем флюса, напр. B_2O_3, а также действием пара As на металлы. Для получения мелких кристаллов или пленок используют хим. транспортные р-ции. А. могут быть получены взаимод. $AsCl_3$ с металлами, AsH_3 с их оксидами, р-рами солей или с металлоорг. соед., сплавлением As с галогенидами металлов, восстановлением арсенатов(V) или арсенатов(III) металлов водородом, взаимод. As с р-рами металлов в жидком NH_3 и др.

А. применяют в осн. как полупроводниковые материалы. Св-ва важнейших А. приведены в таблице.

Арсенид алюминия AlAs – серые кристаллы с металлич. блеском, решетка кубическая типа сфалерита ($a = 0{,}5662$ *нм*); *неустойчив во влажном воздухе, водой* и разб. к-тами разлагается с выделением AsH_3. Полупроводниковый материал для солнечных батарей, компонент твердых р-ров с GaAs и др. соединениями типа $A^{III}B^{V}$, используемых в лазерах, фотодиодах и др.

Арсенид никеля NiAs – бронзово-желтые или светло-красные кристаллы с металлич. блеском, решетка гексаго-

СВОЙСТВА АРСЕНИДОВ

Показатель	AgAs	GaAs	InAs	Zn_3As_2	Cd_3As_2	$CdAs_2$	NiAs
Т. пл., °С	1740	1238	943	1015	721	621	964
Плотн., г/см³	3,598	5,317	5,666	5,578	6,21	5,64	7,78
Твердость по Моосу	5	4,5	4	—	—	—	5,5
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	−116,5	−74,1	−57,9	−134	−41,9	−20,9	—
S^0_{298}, Дж/(моль·К)	60,3	64,27	76	168,3	207,2	96,04	—
$\Delta H^0_{пл}$, кДж/моль	—	105,6	77,2	92,6	80,0	35,2	—
Ширина запрещенной зоны (298 К), эВ	2,16	1,428	0,36	1,1	0,43	1,14	—
Подвижность электронов (298 К), см²/(В·с)	1200	8000	34000	—	18000	3000	—
Подвижность дырок (298 К), см²/(В·с)	100	400	460	1000	—	400	—

нальная ($a = 0{,}3963$ нм, $c = 0{,}5049$ нм, $z = 2$, пространств. группа $P6_3/mmc$); обладает металлич. проводимостью. Перспективен как компонент эвтектич. композиций с GaAs и InAs для приборов, действие к-рых основано на магниторезистивном эффекте, для детекторов ИК-излучения и др. Перспективные полупроводниковые материалы – Zn_3As_2, Cd_3As_2, $CdAs_2$, а также А. типа $CdSiAs_2$. См. также *Галлия арсенид, Индия арсенид.*

Осн. опасность при работе с А. представляет AsH_3, образующийся при взаимод. А. с влагой воздуха, при их травлении и т. п.

Лит. см. при статьях *Мышьяк, Полупроводники.* *П. И. Федоров.*

АРСИН, см. *Мышьяка гидрид.*

АРСИНГАЛОГЕНИДЫ, техн. название соед. общей ф-лы R_nAsHal_{3-n}, где R – орг. радикал; $n = 1, 2$. Вызывают раздражение органов дыхания и глаз, кожи (эритемы, опухоли, язвы), бронхопневмонию, отек легких. Нек-рые А. (см. табл.) применялись как ОВ в 1-ю мировую войну. Алифа-

СВОЙСТВА АРСИНГАЛОГЕНИДОВ

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Концентрация насыщ. пара (20°С), мг/л	Плотн. (20°С), г/см³	Пороговая концентрация в воздухе, мг/л	Пороговая доза для кожи, мг/см²
CH_3AsCl_2	−42,5	132,5	74,4	1,836	$2\cdot10^{-3}$	0,1–0,5
$C_2H_5AsCl_2$	−65	155,3	20	1,660	$5\cdot10^{-3}$	0,1–0,5
$C_6H_4AsCl_2$	−20	256	0,4	1,654	$5\cdot10^{-3}$	0,05–0,1
$(C_6H_5)_2AsCl$	44	333	$6{,}8\cdot10^{-4}$	1,422	$1\cdot10^{-4}$	—

тич. А. – достаточно летучие жидкости с резким запахом, ароматические – в осн. твердые нелетучие в-ва, хорошо кристаллизующиеся из орг. р-рителей. Все А. практически не раств. в воде, раств. в орг. р-рителях. Гидролизуются до арсиноксидов и довольно легко окисляются до арсоновых (арсиновых) к-т $RAs(O)(OH)_2$ или их производных; последняя р-ция м. б. использована для дегазации А. Для первичных алифатич. А. более выражено кожное, для вторичных ароматических – раздражающее действие на глаза и органы дыхания. Раздражающее действие снижается в ряду Cl > Br > I. У арсинфторидов возможны аномалии; нек-рые из них по силе раздражающего действия не уступают соответствующим арсинхлоридам, напр. дифенилфторарсин (т. кип. 158 °С). Ароматич. А. получают р-цией $AsHal_3$ с арилмеркургалогенидами или ароматич. углеводородами в присут. $AlCl_3$, алифатические – обработкой Na-солей алкил(диалкил)арсоновых к-т SO_2, затем – HCl. Защита от А. – противогаз и ср-ва защиты кожи. См. также *Адамсит, Люизит, Мышьякорганические соединения.* *В. И. Емельянов.*

АРСО́НИЙ-КАТИО́НЫ (ионы арсония) $RR'AsR''R'''^+$, где R, R', R'', R''' = H, Alk, Ar. Алкиларсоний-катионы образуются при действии алкилгалогенидов на арсины.

АСБЕ́СТ (от греч. ásbestos, букв. – неугасимый), прир. разновидности гидросиликатов, легко расщепляющихся на тонкие (до 0,5 мкм) прочные волокна. Выделяют две осн. группы: серпентин-А., или хризотил-А., и амфибол-А.

Наиболее распространены хризотил-асбесты $(Mg,Fe)_6[Si_4O_{10}](OH)_6$. Содержат в кач-ве примесей Al_2O_3, Cr_2O_3, CaO, NiO, MnO, CoO, щелочи. Представляют собой кристаллы рулонной или трубчатой структуры, обычно зеленовато-желтого цвета; т. пл. 1550 °С. При нагр. выше 400 °С из хризотил-А. начинает выделяться конституц. вода, при 700–750 °С разрушается структура минерала. Хризотил-А. не устойчивы к действию к-т. Различают хризотил-А. железистые (содержат > 1% Fe) и маложелезистые (< 1% Fe), обладающие хорошими диэлектрич. св-вами. Прочность на разрыв хризотил-А. варьирует от 3600 МПа (нормальной прочности) до 1700 МПа (ломкий). Последний отличается повыш. сорбц. способностью. Хризотил-А. возникают в осн. в условиях регионального и контактового метаморфизма в ультраосновных и в магнезиальных карбонатных породах.

Амфибол-А. относятся к «асбестам вращения», т. е. у них кремнекислородные тетраэдры в цепочках повернуты по отношению друг к другу. Все амфибол-А. кислотоустойчивы. Среди них выделяют ромбические и моноклинные. К первым относится антофиллит-А. $(Mg,Fe)_7[Si_8O_{22}](OH,F)_2$, к-рый отличается высокой огнеупорностью (не изменяется до 920–940 °С); прочность волокон на разрыв 1350–2600 МПа. Образуется при метаморфизме ультраосновных горных пород. К моноклинным амфибол-А. относятся щелочные А. и А. ряда актинолиттремолит. Для щелочных А. характерна высокая сорбц. способность. Наиб. ценность для промсти представляет крокидолит-А. (голубой А.) $Na_2(Fe^{2+},Mg)_3Fe^{3+}_2[Si_8O_{22}](OH,F)_2$ – минерал серо-синего цвета. Отличается высокой сорбц. способностью. Имеет очень прочные (прочность на разрыв до 3300–3400 МПа) и эластичные волокна, к-рые легко подвергаются скручиванию, хорошо противостоят действию морской воды. Крокидолит-А. образуется в доломитсодержащих железистых кварцитах.

Текстильные сорта А. (длина волокна больше 8 мм) используют для получения асбопряжи, тканей защитных костюмов и теплоизоляц. материалов. А. с длиной волокна 2–8 мм применяют для изготовления шифера, труб, спец. картона, бумаги и т. д. Кислотостойкие А. используют как наполнители пластмасс. Крокидолит-А. – осн. компонент картонов-фильтров, сорбирующих радиоактивную пыль и газы. Маложелезистые А. добавляют в электроизоляц. материалы. См. также *Асбопластики.* *С. Д. Минеев.*

АСБОПЛА́СТИКИ, реакто- и термопласты, содержащие в кач-ве упрочняющего наполнителя асбестовый материал (см. *Асбест*) в виде порошка (прессовочные и литьевые массы), волокон (асбоволокнит), бумаги (асбогетинакс), тканей (асботекстолит). Связующими в А. служат термореактивные синтетич. смолы, гл. обр. фенолоили меламино-формальдегидные, реже – кремнийорг., фурановые; содержание связующего – 50–70% от массы А. В состав пластиков могут входить и др. наполнители, напр. асбоволокнит и асботекстолит иногда содержат тальк, SiO_2, а асбогетинакс – бумагу из смеси асбеста с небеленой сульфатной целлюлозой. Асбестовым порошком наполняют и термопласты, напр. полиэтилен, полистирол, ПВХ.

А. – прочные, теплостойкие (до 250 °С) и огнестойкие материалы, обладающие высокими фрикционными, а также электроизоляц. и антикоррозион. св-вами, хим- и атмосферостойкостью. Св-ва А. в значит. степени определяются видом связующего и наполнителя, в частности материалы из антофиллитового асбеста придают пластикам более высокую кислотостойкость, чем материалы из хризотилового асбеста, а также степенью наполнения, способом изготовления и др. (см. табл.).

В произ-ве слоистых асбопластиков наиб. качественная пропитка достигается, когда наполнителем является асбестовый войлок. При степени наполнения 60% материал, полученный прессованием при 20 МПа, имеет прочность при растяжении 190–210 МПа, при изгибе 390–400 МПа и модуль упругости 22400 МПа.

СОСТАВ И СВОЙСТВА АСБО- И БАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Состав и свойства пластика	Асбест волокнистый				Базальтовое рубленое волокно
	полиэтилен	полипропилен	феноло-формальд. смола	кремний-орг. полимер	ароматич. полиимид
Средняя длина волокон, мм	1	1	3	3	6
Диаметр, мм	1,75	1,75	2,5	2,5	9
Степень наполнения, % по массе	30	40	60	60	50
Способ формования	Литье под давлением		Прессование при 20-30 МПа		
Плотн., г/см³	1,16	1,28	1,85	1,9	1,75
Прочность, МПа					
при растяжении	26	35	65	50	—
при изгибе	30	59	70	60	300
Относит. удлинение, %	27	15	—	—	—
Модуль упругости при растяжении, МПа	1600	3800	14000	11000	17500
Ударная вязкость, кДж/м²	32	9,5	20,8	18	80
Коэф. термич. расширения 10^6 1/°С	30	40	18	—	—
Теплостойкость по Мартенсу, °С	70	120	200	250	320
Влагопоглощение, %	—	—	0,8	0,2	—

Перспективно применение в кач-ве наполнителя базальтового волокна (рубленое, жгуты, нити, ткани, бумага), формуемого из расплава (1100–1200 °С) природных базальтов через фильеры диаметром 3–12 мкм. Прочность их сопоставима с прочностью стекловолокна (2,6–3,4 ГПа), модуль упругости неск. выше (100–110 ГПа). Теплостойкость выше, чем у асбестовых волокон (прочность начинает снижаться при 400 °С, при 600 °С сохраняется 60% прочности). Волокна хрупкие и жесткие, как стекловолокна, но они стойки в кислотных и щелочных средах, а в отличие от асбеста не набухают в воде и остаются диэлектриками при увлажнении.

А. изготовляют смешением порошка асбеста со связующим и формованием изделий литьем под давлением или экструзией. Волокнистые мягкие частицы порошка повышают мех. св-ва материала и не вызывают эрозии оборудования. Асбоволокниты изготавливают пропиткой наполнителя р-ром или эмульсией термореактивного связующего, сушкой пропитанного материала и его прессованием при 140–200 °С и давлениях до 45 МПа. Из асбоволокнита прессуют изделия сложных форм, из асботекстолита – листы или плиты, к-рые затем подвергают мех. обработке. Один из видов *феноло-формальд. асбоволокнита* – т. наз. фаолит, представляющий собой плотный листовой материал, к-рый изготавливают уплотнением на вальцах листов асбонаполнителя, пропитанного смолой, и отверждением их при низком давлении (см. также *Фенопласты*). Нек-рые крупногабаритные изделия изготовляют из листов пропитанного наполнителя послойной укладкой их в форму или выкладкой по оправке с послед. отверждением связующего.

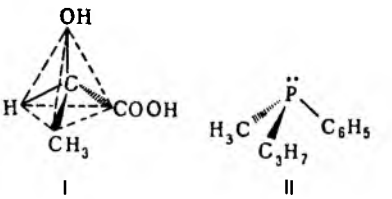
Из асбоволокнитов изготовляют коллекторы электрич. машин, фрикционные изделия (напр., тормозные колодки), детали хим. аппаратуры, из асбогетинакса и асботекстолита – лопатки ротационных насосов, панели электрич. деталей низковольтных машин и др. Важная область применения А. – произ-во элементов тепловой защиты ракет и космич. аппаратов.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 1, М., 1972, с. 212–17.

АСИДО́Л, темно-коричневая маслянистая жидкость с характерным резким запахом. Получают обработкой серной к-той отходов, образующихся при щелочной очистке нефтяных дистиллятов (керосиновых, соляровых, масляных); отходы состоят из нафтенатов Na (ок. 50%) и неомыляемых орг. продуктов (минер. масла). При полном разложении нафтенатов Na образуется А. (содержит 42–50% нафтеновых к-т и 58–50% минер. масла), при неполном – А.-мылонафт (содержит до 13% нафтенатов Na). А.–эмульгатор, р-ритель при получении масляных лаков; его применяют также для пропитки шпал. А.-мылонафт – заменитель растит. жиров в мыловарении, инсектицид и фунгицид, используемый при крашении в текстильной и кожевенной промсти, эмульгатор.

Лит.: Товарные нефтепродукты, свойства и применение. Справочник, 2 изд., М., 1978. *Е. Д. Радченко.*

АСИММЕТРИ́ЧЕСКИЙ А́ТОМ, атом углерода, связанный с четырьмя разл. заместителями, расположенными в вершинах тетраэдра (ф-ла I).



I II

Асимметрическими м. б. атомы и др. элементов, напр. Si, N, P, As. Роль одного из заместителей может играть своб. электронная пара, напр. у атома Р в фосфинах (II). Наличие А. а. в молекуле – наиб. частая причина ее *хиральности*, а следовательно, и *оптической активности*. Молекулы, в к-рых содержится А. а. в кол-ве n, могут существовать в виде 2^n пространств. изомеров, молекулы с одним А. а. – в виде пары оптич. изомеров – энантиомеров. См. также *Изомерия*.

АСИММЕТРИ́ЧЕСКИЙ КАТА́ЛИЗ, см. *Асимметрический синтез*.

АСИММЕТРИ́ЧЕСКИЙ СИ́НТЕЗ, способ получения оптически активных соед.; осуществляют с помощью р-ций, в результате к-рых в молекуле исходного оптически неактивного соед. возникает хиральный элемент, гл. обр. *асимметрический атом* углерода (отсюда название), при этом в продуктах р-ции оптич. изомеры (энантиомеры) содержатся в неравных кол-вах. В кач-ве исходных в-в используют прохиральные соед., т. е. такие, молекулы к-рых могут быть превращены в хиральные при замене лишь одного атома или одной группы атомов. Иногда под А. с. понимают возникновение нового хирального фрагмента в молекуле, уже имеющей элемент хиральности (см. *Стереоселективный синтез*).

Достигается А. с. благодаря участию в нем асимметризующего агента, в зависимости от типа к-рого различают частичный и абсолютный А. с. Первый осуществляют с помощью вспомогат. оптически активных орг. в-в, второй – под действием асимметрич. физ. фактора, напр. при использовании в р-циях энантиоморфных кристаллов в кач-ве носителей катализаторов.

Эффективность А. с. оценивается оптич. выходом (в %), к-рый равен отношению величины оптич. вращения продукта р-ции к величине оптич. вращения целевого оптически чистого в-ва, или по энантиомерной чистоте. Последняя характеризует состав оптически активного в-ва и равна (в %) $100(R-S)/(R+S)$, где R и S – доли энантиомеров, определяемые с помощью газо-жидкостной хроматографии, ЯМР-спектроскопии и др. методами.

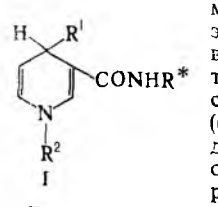
Идею А. с. впервые высказал Э. Фишер в 1894, а первые синтезы осуществили в нач. 20 в. В. Марквальд и А. Мак-Кензи. Оптич. выходы, однако, долгое время оставались очень небольшими. Сейчас А. с. – реальный путь получения оптически активных в-в.

Частичный асимметрический синтез. Обычно для проведения А. с. осуществляют р-цию вспомогат. оптически активного в-ва с исходным прохиральным соед. либо со вторым

компонентом р-ции – реагентом (напр., магнийорг. соед.), в результате чего хиральный фрагмент молекулы вспомогат. в-ва входит соотв. в молекулу исходного соед. или реагента. Если хиральный фрагмент молекулы вспомогат. в-ва войдет в состав исходного прохирального соед., то в результате А. с. образуются неравные кол-ва диастереомеров (*диастереоселективный синтез*), т. к. молекулы полученного соед. будут содержать два хиральных элемента. Для получения оптич. изомера проводят отщепление хирального фрагмента молекулы вспомогат. в-ва от молекул диастереомеров. Будучи введенным в молекулу реагента, хиральный фрагмент молекулы вспомогат. в-ва может и не войти в состав продукта р-ции, а лишь содействовать образованию избытка одного из энантиомеров. Такой А. с. называют *энантиоселективным*. Осуществлены и др. виды энантиоселективных синтезов – превращения в присут. оптически активных р-рителей, а также гомог. и гетерог. катализаторов (*асимметрич. катализ*).

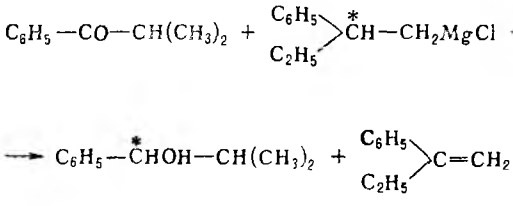
Объяснение механизма частичного А. с. основано на представлении о возможности образования диастереомерных переходных состояний с разл. энергиями. Р-ция направляется преим. по энергетически более выгодному пути. При этом для получения высокого оптич. выхода достаточно небольших различий в энергиях переходных состояний. Так, если разница между энергиями составляет ок. 11 кДж/моль, оптич. выход достигает 98%.

А. с. оптически активных спиртов часто осуществляют восстановлением карбонильных соед. с помощью хиральных комплексов, образующихся при взаимод. $Li[AlH_4]$ или $Na[BH_4]$ с оптически активными диаминами, аминоспиртами, диолами, углеводами [напр., с N-метилэфедрином, 1,4-*бис*-(диметиламино)-2,3-бутандиолом]. Так, алюмогидридный комплекс (–)-N-метилэфедрина и N-этиланилина восстанавливает карбонильную группу бензальацетона с оптич. выходом до 98%. Действием дигидропиридиновых реагентов (ф-ла I, R^1 – H или CH_3, R^2 – алкил; звездочкой обозначен хиральный радикал) осуществлены эффективные асимметрич. р-ции восстановления кетогрупп.

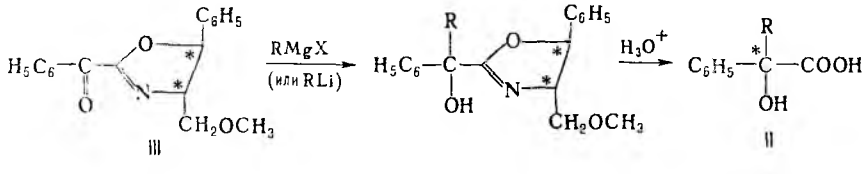


I

Высокие оптич. выходы достигаются при восстановлении карбонильных групп оптически активными пространственно затрудненными магнийорг. соед., напр.:

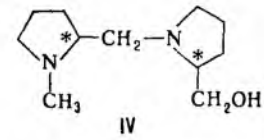


Эффективное асимметрич. превращ. карбонильных соед. во вторичные или третичные спирты при действии металлоорг. соед. достигается также, когда хиральный остаток вспомогат. оптически активного в-ва входит в состав субстрата или р-рителя. Так, разработан синтез (с оптич. выходом до 87%) α-гидроксикислот (II) действием магний- или литийорг. соед. на субстраты, в к-рых группа C=O находится в молекуле оптически активного оксазолинового производного (III):



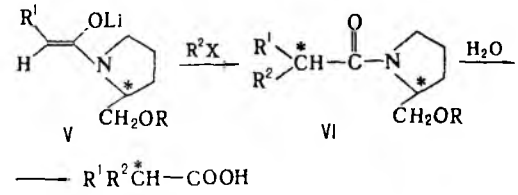
III II

При взаимод. бутиллития с бензальдегидом в присут. хиральной добавки – *пролинового производного* ф-лы IV получают бутилфенилкарбинол с оптич. выходом 95%.



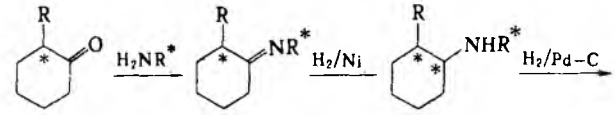
IV

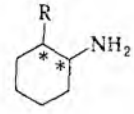
При алкилировании хиральных енолятов (V) и послед. гидролизе диастереомера (VI) образуются к-ты с оптич. выходом до 90%.



V VI

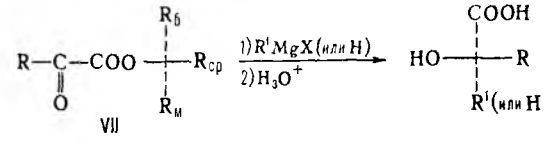
Высокие оптич. выходы достигаются и в др. р-циях карбонильных соед., напр. при альдольной и кротоновой конденсации. Широко используют в А. с. азометины, енамины, енгидразины, напр.:





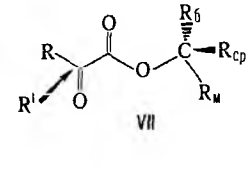
Вспомогат. хиральными агентами в этих синтезах служат α-фенилэтиламин и нек-рые др. амины, а также производные пролина; оптич. выход до 98%.

Превращ. карбонильной группы подчиняются правилам Прелога и Крама. *Правило Прелога* связывает конфигурацию вспомогат. оптически активного в-ва – спирта, используемого для получения сложных эфиров α-кетокислот, с преимущественной конфигурацией хирального центра, образующегося при диастереоселективных р-циях указанных эфиров (VII) с металлоорг. соед. или при восстановлении:



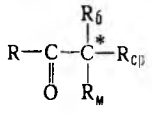
VII

В молекуле вспомогательного вещества (оптически активного спирта) $R_б$, $R_{ср}$ и $R_м$ – соответственно большой, средний и малый радикалы. Истолкование правила основано на допущении, что молекула эфира имеет плоскую конформацию с трансоидным расположением групп C=O, $R_м$ заслоняет кетогруппу, а $R_б$ и $R_{ср}$ не лежат в плоскости молекулы:



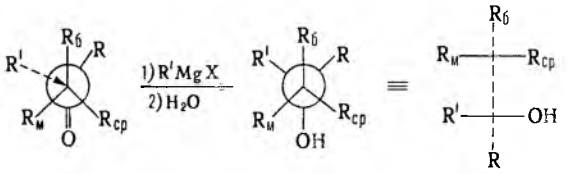
VII

В соответствии с правилом Прелога конфигурация образующегося асимметрич. центра определяется направлением подхода к нему заместителя R′, к-рый осуществляется со стороны $R_{ср}$ – меньшего из радикалов, не лежащих в плоскости молекулы. Правило предложено В. Прелогом в 1953.



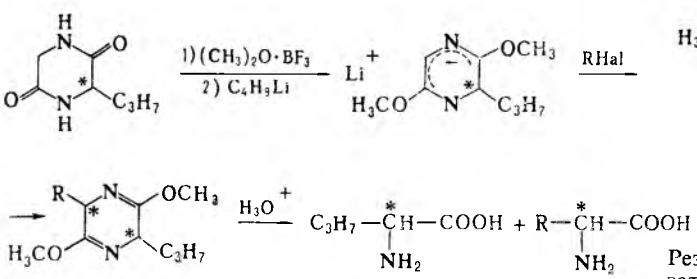
VIII

Правило Крама связывает преимущественную конфигурацию асимметрич. центра, образующегося при диастереоселективных р-циях кетонов ф-лы VIII, с конфигурацией уже имеющегося в молекуле кетона асимметрич. центра. Кетон реагирует в конформации с трансоидным расположением $R_б$ и группы C=O:

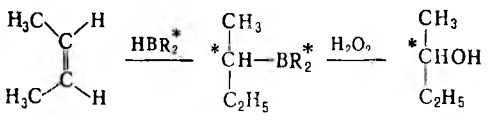


В соответствии с правилом Крама подход заместителя R′, как и в случае правила Прелога, осуществляется со стороны меньшего из заместителей $R_м$. Правило Крама применяют для корреляции конфигураций спиртов, образующихся при восстановлении кетонов комплексными гидридами металлов, щелочными металлами, амальгамой Na, а также при р-циях кетонов с металлоорг. соединениями. Правило предложено Д. Крамом в 1952.

Разработан ряд А.с. α-аминокислот, напр. из альдегидов по р-ции Зелинского – Штреккера (с использованием оптически активного амина вместо NH_3) или из хиральных дикетопиперазинов (синтезированных из глицина и хиральных аминокислот):

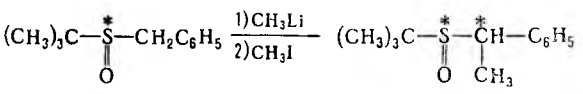


С помощью А.с. осуществлены разнообразные р-ции присоединения по связям C=C, напр. р-ция Михаэля, диеновый синтез, аминопалладирование, присоединение литийкупратов $LiCuR_2$. Высокие оптич. выходы (до 100%) достигаются при гидроборировании с помощью моно- или дипинанилборанов (соотв. H_2BR^* или HBR^*_2), получаемых взаимод. B_2H_6 с (–)-пиненом, напр.:



Эпоксидированием алкенов в присут. эфиров (+)-винной к-ты и $Ti(OAlk)_4$ получают эпоксиды с оптич. выходом до 90–95%.

Во многих А.с. хорошими вспомогат. реагентами оказались также сульфоксиды с хиральным атомом S, напр.:



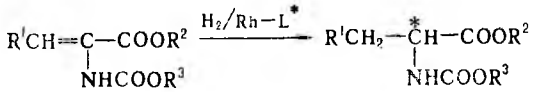
Примеры А.с. в хиральных средах: в холестерич. жидких кристаллах (синтез *транс*-циклооктена из циклооктилгриметиламмонийгидроксида), в краун-эфирах, содержащих в молекуле дигидроникотиновый фрагмент.

Важное место в А.с. занимает асимметрич. катализ, при к-ром асимметризующим агентом является катализатор. Различают след. виды асимметрич. катализа.

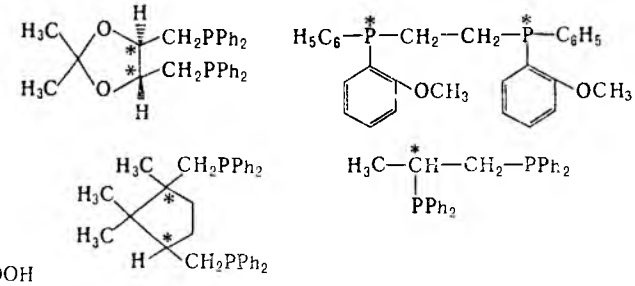
1) Межфазный катализ в присут. оптически активных четвертичных аммониевых оснований, получаемых из эфедрина, хинина и его аналогов. Однако в разл. р-циях (борогидридное восстановление кетонов, получение вицинальных дигалогенидов, циангидринов, сульфоксидов и др.), осуществленных этим способом, достигнуты лишь умеренные оптич. выходы.

2) Гетерог. катализ в присут. металлов, модифицированных оптически активными соединениями. Высокие оптич. выходы (до 97%) достигнуты при восстановлении группы C=O метилацетоацетата и ацетилацетона над скелетным Ni, модифицированным (+)-винной к-той с добавкой NaBr.

3) Гомог. катализ с использованием хиральных родиевофосфиновых катализаторов – наиб. быстро развивающаяся область А.с. Чаще всего этот способ используют для получения оптически активных α-аминокислот гидрированием их предшественников – ациламиноакриловых к-т:



В кач-ве хиральных лигандов *L** применяют дифосфины, для синтеза к-рых используют (+)-винную к-ту, L-гидроксипролин и др., напр.:



Результаты гидрирования определяются природой катализатора, строением и конфигурацией гидрируемого в-ва (субстрата), р-рителем, т-рой р-ции. Во мн. случаях достигается очень высокий оптич. выход. Так, асимметрич. гидрированием получено важное лек. ср-во *леводопа* [(–)-3-(3,4-дигидроксифенил)-L-аланин] с оптич. выходом, близким к 100%. С помощью родиево-фосфиновых и др. гомог. хиральных катализаторов проведены также и др. А.с. – р-ции Гриньяра и Вюрца, гидросилилирование, гидроформилирование, еновый синтез.

Абсолютный асимметрический синтез осуществляют без участия оптически активного вспомогат. в-ва, асимметризующее действие оказывает тот или иной физ. фактор. Напр., в А.с., в к-рых носителями для катализатора (металлы, щелочи) служат энантиоморфные кристаллы (гл. обр. оптически активного кварца), роль асимметризующего агента выполняет кристаллич. решетка носителя. Этим способом осуществлены (хотя и с ничтожными оптич. выходами) термич. деструкция рацемич. спиртов, изомеризация пропиленоксида, гидрирование рацемич. пинена и α-фенилкоричной к-ты, циангидрилирование 2-метилциклогексанона. Механизм асимметризующего действия связан с неодинаковой адсорбируемостью энантиомеров на оптически активном кварце.

К абс. А.с. относятся также процессы под действием света с круговой поляризацией, напр. деструкция производных

α-бром- и α-азидопропионовой к-т, синтез гелиценовых структур в нематич жидких кристаллах, синтез (+)-винной к-ты гидроксилированием диэтилового эфира фумаровой к-ты под действием H_2O_2. Решающее значение для осуществления фотохим. абс. А. с. имеет эффект Коттона (см. *Хироптические методы*), важной особенностью к-рого является неравенство коэф. поглощения правого и левого циркулярно-поляризованного света оптич. изомерами в области оптически активных полос поглощения (такое явление наз круговым дихроизмом). Иными словами, один энантиомер сильнее поглощает одну компоненту циркулярно-поляризованного света, другой изомер – другую. Если, напр., освещать рацемат однородным (правым или левым) циркулярно-поляризованным светом, то один из энантиомеров будет поглощать световой энергии больше, чем другой, и тем самым в большей степени подвергаться хим. р-ции (напр., разложению). Асимметризующее действие циркулярно-поляризованного света наблюдалось также в р-циях присоединения галогенов к триарилметильному радикалу и тринитростильбену.

На границе между А. с. и расщеплением рацематов находятся два способа получения оптически активных в-в – кинетич. расщепление и асимметрич. превращения (см. *Рацематы*). С А. с. их объединяет то, что в этих процессах происходят хим. превращения, а с расщеплением рацематов – тот факт, что исходными в-вами являются рацематы.

Лит. Клабуновский Е. И., Стереоспецифический катализ, М., 1968; Моррисон Д., Мошер Г., Асимметрические органические реакции, пер. с англ., М., 1973; Идзуми И., Таи А., Стереодифференцирующие реакции, пер. с англ., М., 1979; Потапов В. М., Современный асимметрический синтез, в кн.: Итоги науки и техники, сер. Органическая химия, т. 4, М., 1984, с. 3–146

В. М. Потапов

АСКАРИДО́Л (1,4-эпидиокси-2-*п*-ментен), мол. м. 168,23; желтоватая вязкая жидкость с удушливым запахом и неприятным вкусом; т. пл. 2,5 °С, т. кип. 84 °С/5 мм рт. ст.; d_{20}^{20} 0,9985, n_D^{20} 1,4743–1,4769; $[\alpha]_D$ +0,7° и −4°14′ (без р-рителя); μ $9,5 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; раств. в этаноле, эфирных маслах, не раств. в воде. Выше 130 °С разлагается с саморазогревом, при действии сильных минер. к-т – со взрывом. А. – единственное пероксидное соед., встречающееся в природе: содержится в нек-рых эфирных маслах, в наиб. кол-вах – в масле из семян цитварной полыни (Chenopodium anthelminticum), откуда А. и выделяют вакуум-ректификацией. А. может быть получен фотоокислением 4-изопропил-1-метил-1,3-циклогексадиена (α-терпинена). Применяют его как инициатор полимеризации и как противоглистное ср-во в медицине. $ЛД_{50}$ 0,2 г/кг (крысы, перорально); смертельная доза для ребенка 5 г.



Л. А. Хейфиц

АСКОРБИ́НОВАЯ КИСЛОТА́, см. *Витамин С*.

АСПАРАГИ́Н (от греч. aspáragos – спаржа) (β-амид аспарагиновой к-ты, Asn, N) $H_2NOCCH_2CH(NH_2)COOH$, мол. м. 132,12; бесцв. кристаллы. Для D, L-, L- и D-А. т. пл. соотв. 220 °С (моногидрат), 233 °С (с разл.) и 215 °С; для L- и D-А. $[\alpha]_D^{20}$ соотв. +31° (концентрация 10 г в 100 мл 3н. HCl) и +5,41° (концентрация 1,3 г в 100 мл H_2O). А. раств. в воде, к-тах, не раств. в орг. р-рителях; при 26 °С pK_a 2,02 (COOH), 3, 8 (NH_2); p*I* 5,41.

А. – типичная алифатич. α-аминокислота. Образует окрашенные продукты в биуретовой р-ции. При нагр. солей А. с к-тами или щелочами гидролизуется амидная связь и выделяется NH_3, что используется для количеств. определения А. При синтезе из А. пептидов наряду с α-NH_2-группой защищают β-амидную группу, для чего в нее вводят бензгидрильную, 4,4′-диметоксибензгидрильную или ксантенильную группу.

L-А. – кодируемая аминокислота, встречается во всех организмах в своб. виде (в проростках вики – до 28%) и в составе белков. α-Амид аспарагиновой к-ты (изоаспарагин, iAsn) и D-А. входят в состав гликопептидов клеточных стенок нек-рых бактерий. L-А. в организме животных связывает NH_3 и переносит его к почкам. Биосинтез осуществляется в результате амидирования аспарагиновой к-ты.

L-А. может быть выделен в виде нерастворимой Cu-соли из белковых гидролизатов. D, L-А. получают из щавелевоуксусной к-ты. В спектре ЯМР L-А. в D_2O хим. сдвиги протонов у α-атома углерода составляют 3,579 м. д., у β-атома – 2,663 и 2,436 м. д. L-А. применяют для синтеза пептидов, в смеси с др. аминокислотами – для парэнтерального питания. Впервые выделен из белка эдестина М. Дамодараном в 1932. Мировое произ-во L-А. ок. 50 т/год (1982).

В. В. Баев

АСПАРАГИНА́ЗЫ (L-аспарагин-амидогидролазы), ферменты класса гидролаз, катализирующие гидролиз гл. обр. L-аспарагина с образованием аспарагиновой к-ты. Наиб. изучены А. из бактерий Escherichia coli и сыворотки крови морской свинки, к-рые состоят из 4 одинаковых субъединиц. Фермент из морской свинки имеет мол. м. 138 тыс., его оптим. каталитич. активность проявляется при pH 7,5–8,5. Каталитич. активность при гидролизе D-аспарагина, L-лейцинамида, L-фенилаланинамида составляет соотв. 3,0, 5,3 и 8,2% от активности в основной р-ции. Фермент инактивируется *п*-хлормеркурбензойной к-той и $HgCl_2$. А. из Escherichia coli имеет мол. м. 130 тыс., проявляет оптим. каталитич. активность при pH 8. Значительно медленнее гидролизует L-глутамин и D-аспарагин, чем L-аспарагин. Ингибиторы – 2,3-бутандион и 5-диазо-4-оксо-L-иорвалин.

А. – противоопухолевое ср-во. Действие основано на гидролизе внеклеточного L-аспарагина. Клетки опухоли, в отличие от нормальных, не способны к образованию собственного (эндогенного) аспарагина и поэтому погибают.

Лит. Мильман И. А. [и др.], «Химия природных соединений», 1978, № 3, с. 364–67; Chang P. K., Laehman L. B., Handschumacher R. E., «International Journal of Peptide and Protein Research», 1979, v. 14, № 1, p. 27–33, Petz D., Loffler H. G., Schneider F., «Zeitschrift für Naturforschung», 1979, Section C, v. 34, № 9–10, S. 742–46

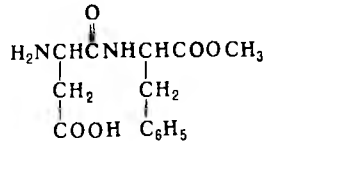
Л. Д. Румш

АСПАРАГИНОВАЯ КИСЛОТА́ (аминоянтарная к-та, Asp, D) $HOOCCH_2CH(NH_2)COOH$, мол. м. 133,1; бесцв. кристаллы. Для D, L-, L- и D-А. к. т. пл. соотв. 280, 270 и 300 °С (все изомеры плавятся с разл.). Для L- и D-А. к. $[\alpha]_D$ соотв. +25° (20 °С; концентрация 1,97 г в 100 мл 6н. HCl) и −23° (27 °С; концентрация 2,3 г в 6н. HCl). А. к. плохо раств. в воде, не раств. в орг. р-рителях; при 25 °С pK_a 1,88 (α-COOH), 3,65 (β-COOH), 9,6 (NH_2); p*I* 2,77. А. к. – типичная алифатич. α-аминокислота. L-Изомер играет важную роль в организме при переаминировании, биосинтезе мочевины, пиримидиновых оснований; метаболизирует до фумаровой к-ты. При синтезе из А. к. пептидов защищают β-карбоксильную группу бензильным или *трет*-бутильным остатками. Таким же путем, а также амидированием карбодиимидами осуществляют хим. модификацию β-карбоксильной группы остатков А. к. в молекулах белков.

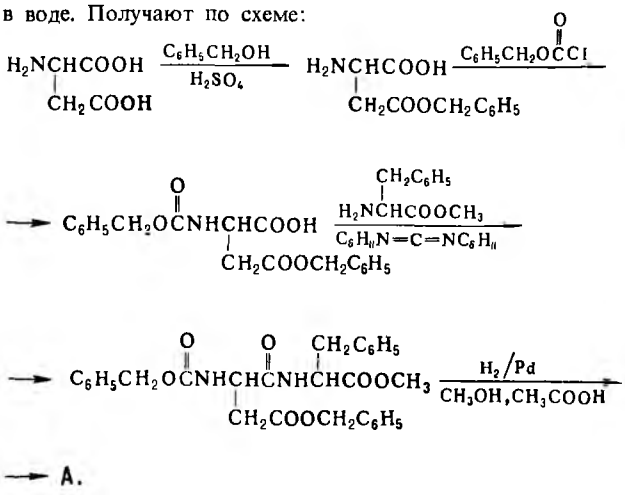
L-А. к. – кодируемая аминокислота. Встречается во всех организмах в своб. виде и в составе белков. Ее биосинтез осуществляется в результате изомеризации треонина в гомосерин с послед. его окислением или в результате гидролиза аспарагина. Выделяют L-А. к. из белковых гидролизатов. Рацемат А. к. получают коиденсацией ацетаминомалонового эфира с эфиром хлоруксусной к-ты с послед. гидролизом и декарбоксилированием продуктов конденсации или кислотным гидролизом аспарагина. Методы выделения и анализа А. к. основаны на нерастворимости ее Са- и Ва-солей. В спектре ЯМР L-А. к. в D_2O хим. сдвиги для протонов у α- и β-атомов углерода составляют соотв. 3,984 и 2,939, 2,861 м. д. L-Изомер применяют для синтеза пептидов, в смеси с др. аминокислотами – для парэнтерального питания. Впервые выделена Г. Ритхаузеном в 1868 из белков конглутина и легумина. Мировое произ-во ок. 250 т/год (1982).

В. В. Баев

АСПАРТА́М (метиловый эфир L-α-аспартил-L-фенилаланина), мол. м. 294,31; бесцв. кристаллы, т. пл. 246–247 °С, $[\alpha]_D^{22}$ −2,3° (1 г в 100 мл 1 н. HCl); хорошо раств.



в воде. Получают по схеме:

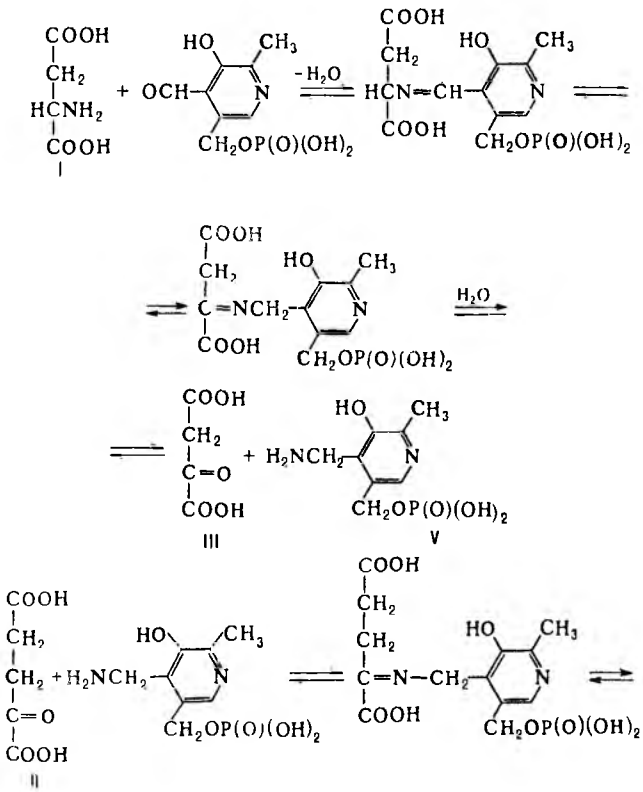


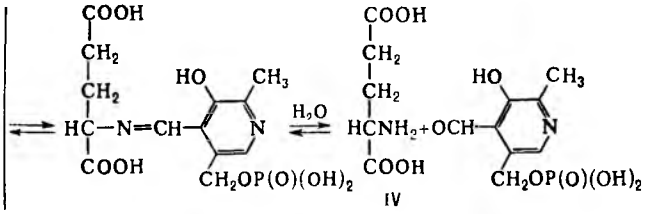
А. используют в нек-рых странах в пищ. пром-сти как малокалорийный подсластитель. Он не стимулирует образование зубного кариеса; его усвоение не зависит от инсулина.

Лит.: Павлова Л.А. [и др.], «Успехи химии», 1981, т. 50, № 4, с. 590–605.

В. В. Баев

АСПАРТАТАМИНОТРАНСФЕРА́ЗА (L-аспартат : 2-оксоглутарат аминотрансфераза), фермент класса трансфераз, катализирующий при участии кофермента пиридоксаль-5′-фосфата обратимый перенос аминогруппы (трансаминирование) от L-аспарагиновой к-ты (ф-ла I) на 2-оксоглутаровую (II) с образованием щавелевоуксусной (III) и L-глутаминовой (IV) к-т. Р-ция трансаминирования состоит из двух полуреакций; на промежут. этапе образуется пиридоксамин-5′-фосфат (V):





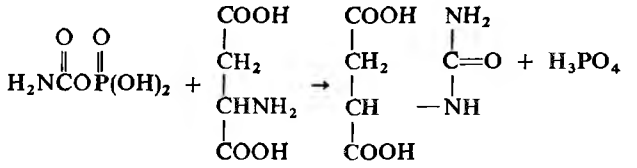
В тканях позвоночных А. существует в виде двух форм (изоферментов) – цитозольной (мол. м. 92,6 тыс.) и митохондриальной (мол. м. 89,8 тыс.); их изоэлектрич. точки соотв. 6 и 9. Оптимальная каталитич. активность А. при pH 8,0–8,5. Определены первичная и трехмерная структуры обоих изоферментов. Они состоят из 2 идентичных субъединиц, к-рые построены из 2 доменов – большого, связывающего кофермент, и малого подвижного; между ними расположен активный центр. Взаимодействие с субстратом сопровождается сдвигом малого домена в сторону активного центра и поворотом пиридинового кольца кофермента на ~ 30°. Кофермент прочно связан с апоферментом через остаток фосфорной к-ты, фенольную и альдегидную группы и атом N. Его альдегидная группа образует основание Шиффа с ε-NH_2-группой остатка лизина в белке, что обусловливает ярко-желтую окраску А. в кислой среде ($\lambda_{макс}$ 430 нм); в щелочной среде А. почти бесцветна ($\lambda_{макс}$ 362 нм). А. из митохондрий катализирует также трансаминирование с участием L-тирозина, L-триптофана и L-фенилаланина; скорость этого процесса в 200–1000 раз меньше, чем в основной р-ции.

Ингибируется А. гидроксиламином, гидразином и их производными, а также циклосерином, серин-О-сульфокислотой, пропаргилглицином и нек-рыми двухосновными к-тами. Фермент обнаружен у млекопитающих, птиц, растений и микроорганизмов. Активность А. в крови человека резко возрастает при инфаркте миокарда, что используется для диагностич. целей.

Лит.: Braunstein A. E., в кн.: Enzymes, ed. by P. D. Boyer, 3 ed., v. 9, N. Y., 1973, p. 379–481; Transaminases, ed. by P. Christen, D. E. Metzler, N. Y., 1984.

Ю. М. Торчинский.

АСПАРТА́Т-КАРБАМОИЛТРАНСФЕРА́ЗА (карбамоилфосфат : L-аспартат карбамоилтрансфераза), фермент класса трансфераз, катализирующий первую р-цию в цепи биосинтеза пиримидиновых нуклеотидов:

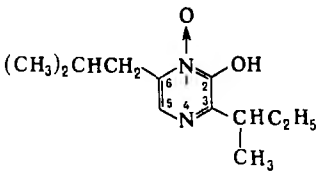


Наиб. изучена А. бактерии Escherichia coli, из к-рой этот фермент выделен в кристаллич. виде. А. состоит из 6 идентичных регуляторных субъединиц (мол. м. по 17 тыс.), сгруппированных в 3 димера, и 6 идентичных каталитич. субъединиц (мол. м. по 34 тыс.), сгруппированных в 2 тримера; активные и регуляторные субъединицы можно разделить. А. содержится во всех организмах. У животных находится в осн. в слизистой тонкого кишечника; ее много также в селезенке и печени. В крови фермент отсутствует. А. ингибируется по аллостерич. механизму пиримидиновым нуклеотидом цитозинтрифосфатом и активируется пуриновым нуклеотидом АТФ, к-рые проявляют свои св-ва при взаимод. с регуляторными субъединицами фермента. Получены мутантные штаммы Escherichia coli, у к-рых А. состоят только из каталитич. субъединиц. Такие штаммы применяют в пром-сти как продуценты пиримидиновых нуклеотидов.

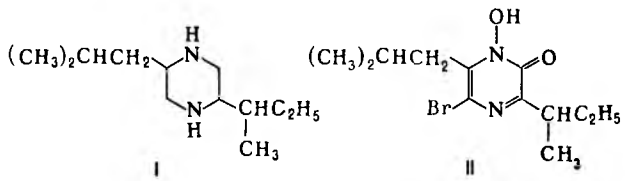
Лит.: Диксон М., Уэбб Э., Ферменты, пер. с англ., т. 2–3, М., 1982; Lipscomb W. N., «Annual Review of Biochemistry», 1983, v. 52, p. 17–34.

З. С. Каган.

АСПЕРГИ́ЛЛОВАЯ КИСЛОТА́ (2-гидрокси-3-*втор*-бутил-6-изобутилпиразин-1-оксид), мол. м. 224; бледно-желтые кристаллы, т. пл. 97–99 °С (с возг.), $[\alpha]_D^{18}$ +13,3° (3,9 г в 100 мл C_2H_5OH); pK_a 5,5; раств. во многих орг. р-рителях, не раств. в воде, петролейном эфире.



С Fe, Cu, Bi А. к. образует хелаты, с минер. к-тами и AlkI – соли (напр., с HCl, т. пл. 182 °С; с CH_3I, т. пл. 169 °С). Устойчива к действию р-ров щелочей и $KMnO_4$. Легко восстанавливается гидразином или HI в дезоксиаспергилловую к-ту, Na в амиловом спирте – в основание ф-лы I; легко бромируется, образуя соед. II.



I

II

А. к. продуцируется плесенью Aspergilus flavus. Активна по отношению к грамположительным и грамотрицательным микроорганизмам и нек-рым кислотоустойчивым бактериям. Получают А. к. отгонкой с водяным паром из жидкости, в к-рой выращена плесень. А. к. токсична: $ЛД_{100}$ 100 и 250 мг/кг (мыши, соотв. внутрибрюшинно и перорально).

Лит.: Cheeseman G. W. H., Werstink E. S. G., в кн.: Advances in heterocyclic chemistry, v. 14, N. Y.–[a. o.], 1972, p. 99–209. *Е. Г. Тер-Габриэлян.*

АСТАТ (от греч. ástatos – неустойчивый; лат. Astatium) At, радиоактивный хим. элемент VII гр. периодич. системы, относится к *галогенам*, ат. н. 85. Стабильных изотопов не имеет. Известно более 20 изотопов с мас. ч. от 196 до 219; наиб. долгоживущие – ^{210}At ($T_{1/2}$ 8,1 ч) и ^{211}At($T_{1/2}$ 7,21 ч). Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $4f^{14}5d^{10}6s^2p^5$; степени окисления −1, 0, +1, +5 и, возможно, +7; энергии ионизации $At^0 \rightarrow At^+ \rightarrow At^{2+}$ равны соотв. 9,2 и 20,1 эВ; электроотрицательность по Полингу 2,3; ковалентный радиус 0,144 нм, ионные радиусы At^+ 0,122 нм и At^- 0,232 нм (оценочные данные). В атомном спектре А. обнаружены линии 224, 401 нм и 216, 225 нм. Молекулы своб. А., вероятно, двухатомны; энергия диссоциации ~114 кДж/моль.

Общее содержание А. в слое земной коры толщиной 1,6 км оценивается в ~70 мг. Для изучения св-в А. доступны только его ультрамалые кол-ва (макс. масса А., с к-рой имели дело исследователи, была $2 \cdot 10^{-9}$ г; концентрация А. в р-ре обычно составляет 10^{-15}–10^{-9} моль/л). А. – твердое в-во; т. пл. 244 °С, т. кип. 309 °С. Потенциал осаждения А. на катоде −1,22 В, на аноде 1,45 В. Для А. характерно сочетание св-в неметаллов (галогенов) и металлов (Po, Pb и др.). Так, аналогично иоду, А. хорошо раств. в орг. р-рителях и легко ими экстрагируется; по летучести он несколько уступает I_2, но также может легко отгоняться. При действии на водный р-р А. водорода в момент р-ции образуется газообразный HAt. Подобно I_2, А. в водном р-ре восстанавливается SO_2 и окисляется Br_2. Однако, как и металлы, А. можно осадить из солянокислых р-ров сероводородом. В присут. окислителей в водных кислых р-рах А. существует в виде однозарядного катиона предполагаемого состава $[At(H_2O)_x]^+$, где $x = 1$ или 2

А. получают облучением металлич. Bi α-частицами высокой энергии или металлич. Th протонами с энергией 660 МэВ с послед. отделением и очисткой А. методами соосаждения, экстракции, дистилляции и др.

А. впервые *получили искусственно* Д. Корсон, К. Маккензи и Э. Сегре в 1940. В 1943–46 было установлено существование быстрораспадающихся изотопов А. в природе (как членов прир. радиоактивных рядов); самый устойчивый из них ^{219}At($T_{1/2}$ 54 с; α-излучатель).

Лит.: Chalkin W. A., Herrmann E., «Isotopenpraxis», 1975, Bd 11, H. 10, S. 333–40; Downs A., Adams C. G., The chemistry of chlorine, bromine, iodine and astatine, Oxf.–[a. o.], 1975. *С. С. Бердоносов.*

АСФАЛЬТ (греч. ásphaltos – горная смола). Различают естеств. (прир.) и искусств. А. Первый образуется в результате окисления тяжелых нефтей или их остатков после испарения легких фракций. Встречается в виде пластовых жильных залежей, а также пропитанных проницаемых пластов (т. наз. закирований) и озер в зонах естеств. выходов нефти на земную пов-сть (содержание в породах от 2–3 до 20%). Твердая легкоплавкая масса черного цвета с блестящим или тусклым раковистым изломом. Плотн. 1,1 г/см^3, т. пл. 20–100 °С. Содержит 25–40% масел и 60–75% смолисто-асфальтеновых в-в. Элементный состав (%): 80–85 С, 10–12 Н, 0,1–10 S, 2–3 О. *Месторождения* А. имеются в СССР, Венесуэле, Канаде, Франции, на о. Тринидад и др. Искусств. А. – смесь *битумов нефтяных* (13–60%) с тонкоизмельченными минеральными наполнителями, гл. обр. известняками. Применяют А. обычно в смеси с песком, гравием, щебнем для устройства дорог, тротуаров, полов пром. зданий, как кровельный, гидро- и электроизоляц. материал, а также для приготовления замазок, клеев, лаков и др.

Лит.: Мингареев Р. Ш., Тучков И. И., Эксплуатация месторождений битумов и горючих сланцев, М., 1980. *Д. М. Соскинд.*

АСФАЛЬТЕ́НЫ, наиболее высокомол. компоненты нефти. Твердые хрупкие в-ва черного или бурого цвета; размягчаются в инертной атмосфере при 200–300 °С с переходом в *пластичное состояние*; плотн. ок. 1,1 г/см^3; среднечисленная мол. м. 1000–5000, индекс полидисперсности 1,2–3,5. Раств. в бензоле, CS_2, $CHCl_3$, CCl_4, не раств. в парафиновых углеводородах, спирте, эфире, ацетоне.

Содержание А. в нефтях колеблется от 1 до 20%. Элементный состав (%): С (80–86), Н (7–9), О (2–10), S (0,5–9), N (до 2); в микрокол-вах присутствуют V и Ni (суммарное содержание 0,01–0,2%), Fe, Ca, Mg, Cu и др. металлы, входящие в состав металлокомплексных соед., напр. металлопорфиринов.

В состав молекулы А. входят фрагменты гетероциклич., алициклич., конденсированных углеводородов, состоящие из 5–8 циклов. Крупные фрагменты молекул связаны между собой мостиками, содержащими метиленовые группы и гетероатомы. Наиб. характерные заместители в циклах – алкилы с небольшим кол-вом углеродных атомов и функц. группы, напр. карбонильная, карбоксильная, меркаптогруппа. А. склонны к ассоциации с образованием надмолекулярных структур, представляющих собой стопку плоских молекул с расстоянием между ними ок. 0,40 нм. Определение мол. массы проводят обычно эбулиоскопически при повышенных т-рах или низких концентрациях в нитробензоле.

Между А., *нефтяными смолами* и *нефтяными маслами* существует генетич. связь. При переходе от масел к смолам и А. увеличивается кол-во конденсиров. циклов, гетероатомов, величина мол. массы, уменьшается отношение Н/С. Термополиконденсация А. приводит сначала к образованию карбенов, затем карбоидов (см. *Битумы нефтяные*) и кокса. При термополиконденсации смол или висбрекинге гудронов происходит дегидрирование, дегидроциклизация и деалкилирование, вследствие чего образуются вторичные А., характеризующиеся высокой степенью ароматичности. В условиях мягкого гидрогенолиза А. превращаются в смоло- и маслообразные в-ва.

А. – остаточный продукт экстракции тяжелых нефтяных остатков гексаном («горячий способ» Гольде). В пром-сти такую экстракцию осуществляют жидким пропаном или бутаном (см. *Деасфальтизация*). Наличие в А. V и Ni,

являющихся ядами катализаторов нефтепереработки, значительно ограничивает возможности получения моторных топлив на базе нефтяных остатков.

А.–вулканизующие агенты, ингибиторы коррозии и радикальных р-ций, наполнители композиционных полимерных материалов, сырье для получения V и Ni В составе гудронов и битумов используются для создания дорожных покрытий, изготовления гидроизоляц. материалов, кровельных изделий и др. (см. *Битумные материалы, Гудрон*).

Лит Сергиенко С Р, Таимова Б А, Талалаев Е И, Высокомолекулярные иеуглеводородные соединения нефти, М, 1979, Методы определения и расчета структурных параметров фракций тяжелых нефтяных остатков, Л, 1981, Химия нефти, под ред З И Сюняева, Л, 1984, с 263-313

Ю Б Америк

АТМОСФЕ́РА (от греч. atmós – пар и sphâira – шар), газовая оболочка Земли, простирающаяся более чем на 1500 км от ее пов-сти. Суммарная масса воздуха, т.е. смеси газов, составляющих А., –$(5{,}1–5{,}3)\cdot10^{15}$ т. Мол масса чистого сухого воздуха 28,966, давление при 0 °С на уровне моря 1013,25 гПа; критич. т-ра –140,7 °С, критич. давление 3,7 МПа; C_p $10{,}045\cdot10^3$ Дж/(кг·К) (в интервале 0–100 °С), C_v $8{,}3710\cdot10^3$ Дж/(кг·К) (0–1500 °С). Р-римость воздуха в воде при 0 °С 0,036%, при 25 °С – 0,22%.

Для А. характерен постоянный обмен в-вом и энергией с *гидросферой*, литосферой и живыми организмами, а также с космич. пространством. Плотность, давление и состав воздуха непрерывно меняются при увеличении расстояния от поверхности Земли. А. делят на оболочки – тропосферу, стратосферу, мезосферу, ионосферу и экзосферу. Переходные области А. между соседними оболочками называют соотв. тропопауза, стратопауза и т. п.

Высота ближайшей к Земле части А.– тропосферы – составляет 8–10 км у полюсов и 16–18 км у экватора. В тропосфере сосредоточено ок 80% по массе газов А Осн. компоненты чистого сухого воздуха у пов-сти Земли приведены в таблице.

СОСТАВ ВОЗДУХА

Газ	Содержание, %		Газ	Содержание, %	
	по объему	по массе		по объему	по массе
N_2	78,09	75,50	Kr	$1{,}1\ 10^{-4}$	$2{,}9\ 10^{-4}$
O_2	20,95	23,10			
Ar	0,932	1,286	N_2O	$5\ 10^{-5}$	$7{,}7\ 10^{-5}$
CO_2	0,032	0,046	H_2	$5\ 10^{-5}$	$7{,}6\ 10^{-5}$
Ne	$1{,}8\ 10^{-3}$	$1{,}3\ 10^{-3}$			
He	$4{,}6\ 10^{-4}$	$7{,}2\ 10^{-5}$	O_3	$2\ 10^{-7}$	$3{,}3\ 10^{-6}$

Кроме указанных в таблице газов в А. содержатся H_2O (0,02–4% по массе), SO_2, CH_4, NH_3, CO, углеводороды, HCl, HF, пары Hg, I, Rn, Xe, а также NO и мн. др. газы в незначит. кол-вах. В тропосфере постоянно находится большое кол-во взвешенных твердых и жидких частиц (аэрозоль).

Состав А.– результат длительных эволюц. процессов в недрах Земли и на ее пов-сти, причем решающим фактором была деятельность зеленых растений, животных и микроорганизмов.

Образование большого кол-ва N_2 обусловлено окислением первичной аммиачно-водородной А. молекулярным O_2, к-рый стал поступать с пов-сти планеты в результате фотосинтеза, как предполагается, ок. 3 млрд. лет назад Азот окисляется до NO в верхних слоях А., используется в пром-сти и связывается азотфиксирующими бактериями, в то же время N_2 выделяется в А. в результате денитрификации нитратов и др. азотсодержащих соединений.

Наличие O_2 в А. обеспечивает возможность существования высших форм жизни на Земле. Выведение O_2 из А. при дыхании живых организмов, а также его расходование при сжигании топлива, выплавке металлов и т. п. компенсируется фотосинтезом зеленых растений.

Источник инертных газов (Ar, He и Rn) – вулканич. извержения и распад радиоактивных элементов. Наиб. легкий из газов – He непрерывно рассеивается в космич пространство

Водород, как и He, непрерывно утекает в мировое пространство, но эта потеря компенсируется разл. процессами.

Громадные кол-ва CO_2 потребляются при фотосинтезе и поглощаются мировым океаном. Этот газ поступает в А. благодаря разложению карбонатных горных пород и орг. в-в растений и живых организмов, а также вследствие вулканизма и производств. деятельности человека. За последние 100 лет содержание CO_2 в А. возросло на 10%, причем осн. часть (360 млрд. т) поступила в результате сжигания топлива. Если темпы роста сжигания топлива сохранятся, *то в ближайшие 50–60 лет кол-во* CO_2 в А. удвоится, что может привести к глобальным изменениям климата.

Сжигание топлива – осн. источник загрязняющих газов (CO, NO, SO_2). Диоксид серы окисляется O_2 воздуха до SO_3, к-рый взаимод. с парами H_2O и NH_3, а образующиеся при этом H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ возвращаются на пов-сть Земли вместе с атм. осадками. Использование двигателей внутр. сгорания приводит к значит. загрязнению А. оксидами азота, углеводородами и соединениями Pb.

Аэрозольное загрязнение А. обусловлено как естеств причинами (извержение вулканов, пыльные бури, унос капель морской воды и частиц пыльцы растений и др.), так и хозяйств. деятельностью человека (добыча руд и строит. материалов, сжигание топлива, изготовление цемента и т. п.). Интенсивный широкомасштабный вынос твердых частиц в А.– причина изменений климата планеты.

В стратосфере и мезосфере плотность газов уменьшается. В стратосфере находится ок. 20% массы всех газов, в остальных слоях – всего ок. 0,5%. Важный компонент стратосферы и мезосферы – O_3, образующийся в результате фотохим. р-ций наиб. интенсивно на высоте ~ 30 км. Общая масса O_3 составила бы при нормальном давлении слой толщиной 1,7–4,0 мм, но и этого достаточно для поглощения губительного для жизни УФ-излучения Солнца. Разрушение O_3 происходит при его взаимод. со своб. радикалами, NO, галогенсодержащими соед. (в т. ч. фреонами).

В стратосфере и более высоких слоях под воздействием солнечной радиации молекулы газов диссоциируют на атомы (выше 80 км диссоциируют CO_2 и H_2, выше 150 км – O_2, выше 300 км – N_2). На высоте 100–400 км в ионосфере происходит также ионизация газов, на высоте 320 км концентрация заряженных частиц (O_2^+, O_2^-, N_2^+) составляет ~ 1/300 от концентрации нейтральных частиц. В верх. слоях А. присутствуют своб. радикалы – OH^*, HO_2^* и др.

До высоты 100 км А. представляет собой гомогенную, хорошо перемешанную смесь газов. В более высоких слоях распределение газов по высоте зависит от их мол. массы – концентрация более тяжелых газов убывает быстрее по мере *удаления от пов-сти Земли. Вследствие уменьшения* плотности газов т-ра понижается от 0 °С в стратосфере до –110 °С в мезосфере. Однако кинетич. энергия отдельных частиц на высотах 200–250 км соответствует т-ре ~ 1500 °С. Выше 200 км наблюдаются значит. флуктуации т-ры и плотности газов во времени и пространстве.

Самые высокие слои А. состоят из H_2 и He, к-рые медленно рассеиваются в мировое пространство.

Лит. Соколов В А, Геохимия природных газов, М, 1971, Мак-Ивеи М, Филлипс Л, Химия атмосферы, М, 1978, Уорк К, Уорнер С, *Загрязнение воздуха Источники и контроль, пер с англ*, М, 1980, Мониторинг фонового загрязнения природных сред, в 1, Л, 1982

А И Перельман

АТМОСФЕ́РНАЯ КОРРОЗИЯ, разрушение металлов под действием приземного слоя атмосферы. Скорость процесса зависит от климатич. факторов (гл. обр. влажности и т-ры воздуха) и концентрации примесей, загрязняющих атмосферу (оксиды серы, азота, выбросы хим. произ-в и др.). Различают сухую, влажную и мокрую А. к. Сухая А. к. происходит при относит. влажности воздуха ниже нек-рой критической (< 70% для чистой атмосферы). При наличии в атмосфере примесей, способных образовывать гидраты с малым парциальным давлением водяных паров, граница критич. влажности смещается к более низким значениям.

Сухая А. к. протекает по механизму низкотемпературного окисления, включающему след. стадии: хемосорбция O_2 и H_2O на пов-сти металла с их диссоциацией; образование зародышей кристаллизации оксидов и гидроксидов металла, тангенциальный рост кристаллов, слияние и образование сплошной, частично гидратированной оксидной пленки. При толщине пленки 2–5 нм дальнейшее окисление металла в чистой (без примесей) атмосфере прекращается.

Влажная А. к. развивается при относит. влажности выше критической, т.е. > 70% для чистой атмосферы, когда на пов-сти металла возникает тонкая (от 2–3 до десятков молекулярных слоев) адсорбц. пленка воды, и происходит по электрохим. механизму. Катодная р-ция имеет вид:

$$Ox + pH_2O + me \rightarrow Red + nOH^-,$$

где n, m, p – стехиометрич. коэф. электрохим. восстановления, $Ox - O_2$, O_3, H_2O_2 и др. окислители, Red – их восстановленная форма (м. б. заряженной). Металл М окисляется по анодной р-ции:

$$M + A^{Z-} \rightarrow MA + Ze,$$

где A^{Z-} – анион (OH^-, SO_4^{2-}, Cl^- и др.), образующийся при растворении в воде примесей. В чистой атмосфере продукты анодной р-ции – труднорастворимые гидроксиды, из к-рых формируется плотная защитная пленка, препятствующая дальнейшему развитию А. к. (металл пассивируется). Примеси, способные растворяться в воде, активируют анодную р-цию вследствие образования легкорастворимых солей. Поэтому скорость влажной А. к. в загрязненной атмосфере в сотни и тысячи раз больше, чем в чистой.

Мокрая А. к. наблюдается при возникновении на пов-сти металла фазовой (капельно-жидкой) пленки воды в результате выпадения дождя, конденсации атм. влаги (роса) или осаждения тумана и протекает по такому же электрохим. механизму коррозии, как и в объемах электролитов. В начальных стадиях скорость А. к. трудно пассивирующихся металлов определяется скоростью катодной р-ции, но по мере накопления продуктов анодного растворения ионизация металла замедляется и скорость А. к. уменьшается. Увеличение концентрации примесей в пленке воды стимулирует коррозию.

В реальных условиях наблюдаются все рассмотренные виды А. к. Защитные св-ва слоя продуктов А. к., предохраняющего металл от дальнейшего разрушения, можно усилить легированием металла Ni, Cu, Cr (низколегированные атмосферостойкие стали, сплавы на основе Cu, Al и др.). Для А. к. характерны все виды коррозионного разрушения: равномерное, язвенное, питтинговое, щелевое, межкристаллитное, коррозионное растрескивание и др. По стойкости к А. к. металлы и сплавы образуют ряд в такой же последовательности, как и по стойкости к коррозии в нейтральных электролитах, а именно: благородные металлы, легко пассивирующиеся металлы (Ti, Al, Zr), конструкц. сплавы на основе Fe, Ni, Cu, Cd.

Для техн. целей коррозионную агрессивность атмосферы оценивают по климатич. характеристикам и загрязненности. Осн. климатич. характеристика – продолжительность сохранения на металлах адсорбционных (τ_a) или фазовых (τ_ϕ) пленок воды. Соотв. различают климат сухой (τ_ϕ 500 ч/год), умеренно влажный ($500 < \tau_\phi < 2500$) и влажный ($\tau_\phi > 2500$). Скорость А. к. [г/(м²·год)] приближенно рассчитывают по ур-нию:

$$k = (k_0 + b_i c_i)\tau_\phi,$$

где k_0 – скорость коррозии металла в сельской (условно чистой) атмосфере, b_i – ускорение коррозии примесью частиц i-го сорта, c_i – концентрация этой примеси. Реальная скорость А. к. низкоуглеродистой стали от 30 (в сухой сельской атмосфере) до 8000 (в морской атмосфере), меди – от 1,7 до 65, цинка – от 1 до 95 г/(м²·год).

Металлы защищают от А. к. с помощью гальванич., металлизационных и лакокрасочных покрытий. Широко используют консервацию смазками и полимерными покрытиями, применяют летучие и контактные *ингибиторы коррозии*.

Лит Розенфельд И. Л., Атмосферная коррозия металлов, М., 1960, Михайловский Ю. Н., в кн.: Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии, т. 3, М., 1974, с. 153–205, Михайловский Ю. Н. [и др.], «Защита металлов», 1980, т. 16, в. 4, с. 396–413

Ю. Н. Михайловский

АТМОСФЕ́РНО-ВА́КУУМНЫЕ УСТАНО́ВКИ, см. *Дистилляция нефти*.

АТМОСФЕРОСТО́ЙКОСТЬ полимеров, их способность выдерживать в течение длительного времени действие атм. факторов (солнечная радиация, тепло, кислород, озон и др.) без существ. изменения внеш. вида и эксплуатац. св-в. А. зависит от хим. природы и структуры полимера, а также от состава материала на его основе, в частности от типа наполнителя и (или) пластификатора. Во мн. случаях А. определяется интенсивностью воздействия того или иного фактора (наиб. активно на А. влияет коротковолновая часть солнечного спектра с $\lambda = 290–350$ нм). Количеств. критерий А. – отношение значения контролируемого показателя св-в материала (прочности при растяжении, диэлектрич. характеристики и др.) после экспозиции материала в течение определенного времени к исходному значению этого же показателя. А. пластмасс, резин, хим. волокон оценивают обычно по изменению их мех. характеристик, А полимерных покрытий – по изменению их внеш. вида (блеск, цвет, появление трещин и др.) и антикоррозионных св-в.

К атмосферостойким материалам относятся: резины на основе кремнийорг. и этилен-пропиленовых каучуков, бутилкаучука; полиметакрилаты; жесткий ПВХ и полиэтилен низкого давления, наполненные сажей; ацетаты целлюлозы; нек-рые отвержденные реактопласты, напр. фенолоформальд. и эпоксидные смолы, и др. Эффективный способ повышения А. полимеров – введение стабилизаторов, напр. антиоксидантов, антиозонантов, светостабилизаторов.

А. определяют в искусств. или (и) естеств. условиях. В первом случае применяют т. наз. аппараты искусств. погоды, осн. элемент к-рых – ксеноновая лампа, излучающая световой поток, наиб. близкий по спектральному составу к солнечному излучению. Т-ра в камере аппарата может изменяться от 30 до 70 °С, относит. влажность воздуха от 10 до 98%; в нек-рых аппаратах возможны также дождевание образцов и изменение внеш. параметров с заданной периодичностью.

В естеств. условиях А. определяют обычно в представительных пунктах разл. климатич. зон. Образцы размещают на неподвижных стендах, ориентированных под углом 45° к горизонту, или на подвижных стендах; в последнем случае угол падения солнечных лучей на раму с образцами остается практически постоянным от восхода и до захода Солнца. Интенсивность действия солнечного излучения м. б. повышена при использовании гелиоустановок; их осн. элемент – система полированных зеркал, фокусирующих лучи в плоскости, в к-рой размещены образцы.

Лит Пиотровский К. Б., Тарасова З. Н., Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов, М., 1980, Павлов Н. Н., Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях, М., 1982, Филатов И. С., Климатическая устойчивость полимерных материалов, М., 1983

Н. Н. Павлов

АТОМ (от греч. átomos – неделимый), наименьшая частица хим. элемента, носитель его св-в. Каждому хим. элементу соответствует совокупность определенных А. Связываясь друг с другом, А. одного или разных элементов образуют более сложные частицы, напр. молекулы. Все многообразие хим. в-в (твердых, жидких и газообразных) обусловлено разл. сочетаниями А. между собой. А. могут существовать и в своб. состоянии (в газе, плазме). Св-ва А., в т. ч. важнейшая для химии способность А. образовывать хим. соед., определяются особенностями его строения.

Общая характеристика строения атома. А. состоит из положительно заряженного ядра, окруженного облаком отрицательно заряженных электронов. Размеры А. в целом определяются размерами его электронного облака и велики по сравнению с размерами ядра А. (линейные размеры А. $\sim 10^{-8}$ см, его ядра $\sim 10^{-12}–10^{-13}$ см). Электронное

облако А. не имеет строго определенных границ, поэтому размеры А. в значит. степени условны и зависят от способов их определения (см. *Атомные радиусы*). Ядро А. состоит из Z протонов и N нейтронов, удерживаемых ядерными силами (см. *Ядро атомное*). Положит. заряд протона и отрицат. заряд электрона одинаковы по абс. величине и равны $e = 1{,}60 \cdot 10^{-19}$ Кл; нейтрон не обладает электрич. зарядом. Заряд ядра $+Ze$ – осн. характеристика А., обусловливающая его принадлежность к определенному хим. элементу. Порядковый номер элемента в периодич. системе Менделеева (атомный номер) равен числу протонов в ядре.

В электрически нейтральном А. число электронов в облаке равно числу протонов в ядре. Однако при определенных условиях он может терять или присоединять электроны, превращаясь соотв. в положит. или отрицат. ион, напр. Li^+, Li^{2+} или O^-, O^{2-}. Говоря об А. определенного элемента, подразумевают как нейтральные А., так и ионы этого элемента.

Масса А. определяется массой его ядра; масса электрона ($\approx 9{,}109 \cdot 10^{-28}$ г) примерно в 1840 раз меньше массы протона или нейтрона ($\approx 1{,}67 \cdot 10^{-24}$ г), поэтому вклад электронов в массу А. незначителен. Общее число протонов и нейтронов $A = Z + N$ наз. массовым числом. Массовое число и заряд ядра указываются соотв. верхним и нижним индексами слева от символа элемента, напр. $^{23}_{11}Na$. Вид атомов одного элемента с определенным значением N наз. нуклидом. А. одного и того же элемента с одинаковыми Z и разными N наз. изотопами этого элемента. Различие масс изотопов мало сказывается на их хим. и физ. св-вах. Наиболее значит. отличия (*изотопные эффекты*) наблюдаются у изотопов водорода вследствие большой относит. разницы в массах обычного атома ^1_1H (протия), дейтерия D (^2_1H) и трития T (^3_1H). Точные значения масс А. определяют методами масс-спектрометрии.

Квантовые состояния атома. Благодаря малым размерам и большой массе ядро А. можно приближенно считать точечным и покоящимся в центре масс А. и рассматривать А. как систему электронов, движущихся вокруг неподвижного центра – ядра. Полная энергия такой системы E равна сумме кинетич. энергий T всех электронов и потенциальной энергии U, к-рая складывается из энергии притяжения электронов ядром и энергии взаимного отталкивания электронов друг от друга. А. подчиняется законам квантовой механики; его осн. характеристика как квантовой системы – полная энергия E – может принимать лишь одно из значений дискретного ряда $E_1 < E_2 < E_3 < \ldots$; промежут. значениями энергии А. обладать не может. Каждому из «разрешенных» значений E соответствует одно или неск. стационарных (с не изменяющейся во времени энергией) состояний А. Энергия E может изменяться только скачкообразно – путем квантового перехода А. из одного стационарного состояния в другое. Методами квантовой механики можно точно рассчитать E для одноэлектронных А. – водорода и водородоподобных: $E = -hcRZ^2/n^2$, где h – постоянная Планка, c – скорость света, целое число $n = 1, 2, 3, \ldots$ определяет дискретные значения энергии и наз. главным квантовым числом; R – постоянная Ридберга ($hcR = 13{,}6$ эВ). При использовании СИ ф-ла для выражения дискретных уровней энергии одноэлектронных А. записывается в виде:

$$E = -\left(\frac{m_e e^4 Z^2}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}\right)\frac{1}{n^2},$$

где m_e – масса электрона, ε_0 – электрич. постоянная, $\hbar = h/2\pi$. Возможные «разрешенные» значения энергии электронов в А изображают в виде схемы уровней энергии – горизонтальных прямых, расстояния между к-рыми соответствуют разностям этих значений энергий (рис. 1). Наиб. низкий уровень E_1, отвечающий минимально возможной энергии, наз. основным, все остальные – возбужденными. Аналогично наз. состояния (основное и возбужденные), к-рым соответствуют указанные уровни энергии. С ростом n уровни сближаются и при $n \to \infty$ энергия электрона приближается к значению, отвечающему своб. (покоящемуся) электрону, удаленному из А. Квантовое состояние А. с энергией E полностью описывается волновой ф-цией $\psi(r)$, где r – радиус-вектор электрона относительно ядра. Произведение $|\psi(\vec{r})|^2 dV$ равно вероятности нахождения электрона в объеме dV, то есть $|\psi(\vec{r})|^2$ – плотность вероятности (*электронная плотность*). Волновая ф-ция ψ определяется уравнением Шрёдингера $H\psi = E\psi$, где H – оператор полной энергии (гамильтониан).

Наряду с энергией движение электрона вокруг ядра (орбитальное движение) характеризуется орбитальным моментом импульса (орбитальным мех. моментом) M_l; квадрат его величины может принимать значения, определяемые орбитальным квантовым числом $l = 0, 1, 2, \ldots$; $M_l^2 = \hbar^2 l(l+1)$, где $\hbar = h/2\pi$. При заданном n квантовое число l может принимать значения от 0 до $(n-1)$. Проекция орбитального момента на нек-рую ось z также принимает дискретный ряд значений $M_{lz} = \hbar m_l$, где m_l – магнитное квантовое число, имеющее дискретные значения от $-l$ до $+l$ ($-l, \ldots -1, 0, 1, \ldots +l$), всего $2l+1$ значений. Ось z для А. в отсутствие внеш. сил выбирается произвольно, а в магн. поле совпадает с направлением вектора напряженности поля. Электрон обладает также собственным моментом импульса – *спином* и связанным с ним спиновым магн. моментом. Квадрат спинового мех. момента $M_S^2 = \hbar^2 S(S+1)$ определяется спиновым квантовым числом $S = {}^1/_2$, а проекция этого момента на ось z $M_{sz} = m_s\hbar$ – квантовым числом m_s, принимающим полуцелые значения $m_s = {}^1/_2$ и $m_s = -{}^1/_2$.

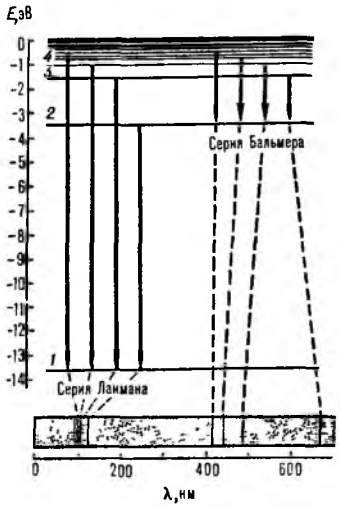


Рис. 1 Схема уровней энергии атома водорода (горизонтальные линии) и оптич. переходов (вертикальные линии). Внизу изображена часть атомного спектра испускания водорода – две серии спектральных линий, пунктиром показано соответствие линий и переходов электрона.

Стационарное состояние одноэлектронного А. однозначно характеризуется четырьмя квантовыми числами: n, l, m_l и m_s. Энергия А. водорода зависит только от n, и уровню с заданным n соответствует ряд состояний, отличающихся значениями l, m_l, m_s. Состояния с заданными n и l принято обозначать как 1s, 2s, 2p, 3s и т.д., где цифры указывают значения n, а буквы s, p, d, f и дальше по латинскому алфавиту соответствуют значениям $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$ Число разл. состояний с заданными n и l равно $2(2l+1)$ числу комбинаций значений m_l и m_s. Общее число разл. состояний с заданным n равно $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$, т.е. уровням со значениями $n = 1, 2, 3, \ldots$ соответствуют 2, 8, 18, ..., $2n^2$ разл. квантовых состояний. Уровень, к-рому соответствует лишь одно квантовое состояние (одна волновая ф-ция), наз. невырожденным. Если уровню соответствует два или более квантовых состояний, он наз. вырожденным (см. *Вырождение энергетических уровней*). В А. водорода уровни энергии вырождены по значениям l и m_l; вырождение по m_s имеет

место лишь приближенно, если не учитывать взаимод. спинового магн. момента электрона с магн. полем, обусловленным орбитальным движением электрона в электрич. поле ядра (см. *Спин-орбитальное взаимодействие*). Это – релятивистский эффект, малый в сравнении с кулоновским взаимод., однако он принципиально существен, т. к. приводит к дополиит. расщеплению уровней энергии, что проявляется в атомных спектрах в виде т. наз. тонкой структуры.

При заданных n, l и m_l квадрат модуля волновой ф-ции $|\psi_{n,l,m_l}|^2$ определяет для электронного облака в А. среднее распределение электронной плотности. Разл. квантовые состояния А. водорода существенно отличаются друг от друга распределением электронной плотности (рис. 2). Так, при $l=0$ (s-состояния) электронная плотность отлична от нуля в центре А. и не зависит от направления (т. е. сферически симметрична), для остальных состояний она равна нулю в центре А. и зависит от направлеиия.

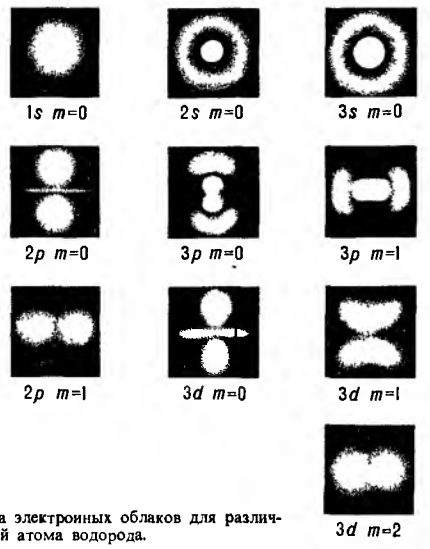


Рис 2 Форма электроиных облаков для различных состояний атома водорода.

В многоэлектронных А. вследствие взаимного электростатич. отталкивания электронов существенно уменьшается прочность их связи с ядром. Напр., эиергия отрыва электрона от иона He^+ равна 54,4 эВ, в нейтральном атоме He она значнтельно меньше $-24{,}6$ эВ. Для более тяжелых А. связь внеш. электронов с ядром еще слабее. Важную роль в многоэлектронных А. играет специфич. *обменное взаимодействие*, связанное с неразличимостью электронов, и тот факт, что электроны подчиняются *Паули принципу*, согласно к-рому в каждом квантовом состоянии, характеризуемом четырьмя квантовыми числами, не может находиться более одного электрона. Для многоэлектронного А. имеет смысл говорить только о квантовых состояниях всего А. в целом. Однако приближенно, в т. наз. одноэлектронном *приближении*, можно рассматривать квантовые состояния отдельных электронов и характеризовать каждое одноэлектронное состояние (определенную *орбиталь*, описываемую соответствующей ф-цией) совокупностью четырех квантовых чисел n, l, m_l и m_s. Совокупность $2(2l+1)$ электронов в состоянии с данными n и l образует электронную оболочку (наз. также подуровнем, подоболочкой); если все эти состояния заняты электронами, оболочка наз. заполненной (замкнутой). Совокупность $2n^2$ состояний с одним и тем же n, но разными l образует электронный слой (наз. также уровнем, оболочкой). Для $n=1, 2, 3, 4, \ldots$ слои обозначают символами K, L, M, N, ... Число электроиов в оболочках и слоях при полиом заполнении приведены в таблице:

n	1	2	3	4
Слои	K-слой	L-слой	M-слой	N-слой
l	0	0 1	0 1 2	0 1 2 3
Оболочки	$1s$	$2s$ $2p$	$3s$ $3p$ $3d$	$4s$ $4p$ $4d$ $4f$
Число электроиов в слое	2	2 + 6 = 8	2 + 6 + 10 = 18	2 + 6 + 10 + 14 = 32

Прочность связи электрона в А., т. е. энергия, к-рую необходимо сообщить электрону, чтобы удалить его из А., уменьшается с увеличением n, а при данном n – с увеличением l.

Порядок заполнения электронами оболочек и слоев в сложном А. определяет его электронную конфигурацию, т. е. распределение электронов по оболочкам в основном (невозбужденном) состоянии этого А. и его ионов. При таком заполнении последовательно связываются электроны с возрастающими значениями n и l. Напр., для А. азота ($Z=7$) и его нонов N^+, N^{2+}, N^{3+}, N^{4+}, N^{5+} и N^{6+} электронные конфигурации имеют вид соотв.: $1s^2 2s^2 2p^3$; $1s^2 2s^2 2p^2$; $1s^2 2s^2 2p$; $1s^2 2s^2$; $1s^2 2s$; $1s^2$; $1s$ (число электронов в каждой оболочке указывается индексом справа сверху). Такие же электронные конфигурации, как и у ионов азота, имеют нейтральные А. элементов с тем же числом электронов: C, B, Be, Li, He, H ($Z=6, 5, 4, 3, 2, 1$). Начиная с $n=4$ порядок заполнения оболочек изменяется: электроны с бóльшим n, но меньшим l оказываются связанными прочнее, чем электроны с меньшим n и бóльшим l (правило Клечковского), напр. $4s$-электроны связаны прочнее $3d$-электронов, и сперва заполняется оболочка $4s$, а затем $3d$. При заполнении оболочек $3d$, $4d$, $5d$ получаются группы соответствующих переходных элементов; при заполнении $4f$- и $5f$-оболочек – соотв. *лантаноиды* и *актиноиды*. Порядок заполнения обычно соответствует возрастанию суммы квантовых чисел $(n+l)$; при равенстве этих сумм для двух или более оболочек сначала заполняются оболочки с меньшим n. Имеет место след. последовательность заполнеиия электронных оболочек:

Период	1	2	3	4
	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$4s^2 3d^{10} 4p^6$
	2	8	8	18
$n+l$	1	2 3	3 4	4 5 5
Период	5	6	7	
	$5s^2 4d^{10} 5p^6$	$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$	$7s^2 5f^{14} \ldots$	
	18	32		
$n+l$	5 6 6	6 7 7 7	7 8 ...	

Для каждого периода указаны электронная конфигурация благородного газа, макс. число электронов, а в последней строке приведены значения $n+l$. Имеются, однако, отступления от этого порядка заполнения (подробнее о заполнении оболочек см. *Периодическая система химических элементов*).

Между стационарными состояниями в А. возможны *квантовые переходы*. При переходе с более высокого уровня энергии E_i на более низкий E_k А. отдает энергию $(E_i - E_k)$, при обратном переходе получает ее. При излучательных переходах А. испускает или поглощает квант электромагн. излучения (фотон). Возможны и безызлучательные переходы, когда А. отдает или получает энергию при взаимод. с др. частицами, с к-рыми он сталкивается (напр., в газах) или длительно связан (в молекулах, жидкостях и твердых телах). В атомарных газах в результате столкновения своб. А. с др. частицей он может перейти на др. уровень энергии – испытать неупругое столкновение; при упругом столкновении изменяется лишь кинетич. энергия поступат. движения А., а его полная внутр. энергия E остается неизменной. Неупругое столкновение своб. А. с быстро движущимся электроном, отдающим этому А. свою кинетич энергию, – возбуждение А. электронным ударом – один из методов определения уровней энергии А.

Строение атома и свойства веществ. Хим. св-ва определяются строением внеш. электронных оболочек А., в к-рых электроны связаны сравнительно слабо (энергии связи от неск. эВ до неск. десятков эВ). Строение внеш. оболочек А. хим. элементов одной группы (или подгруппы) периодич. системы аналогично, что и обусловливает сходство хим. св-в этих элемеитов. При увеличении числа электронов в заполняющейся оболочке их энергия связи, как правило, увеличивается; наиб. энергией связи обладают электроны в замкнутой оболочке. Поэтому А. с одним или неск. электронами в частично заполненной внеш. оболочке отдают их в хим. р-циях. А., к-рым не хватает одного или неск. электронов для образования замкнутой внеш. оболочки, обычно принимают их. А. благородных газов, обладающие замкнутыми внеш. оболочками, при обычных условиях не вступают в хим. р-ции.

Строение внутр. оболочек А., электроны к-рых связаны гораздо прочнее (энергия связи 10^2–10^4 эВ), проявляется лишь при взаимод. А. с быстрыми частицами и фотонами высоких энергий. Такие взаимод. определяют характер рентгеновских спектров и рассеяние частиц (электронов, нейтронов) на А. (см. *Дифракционные методы*). Масса А. определяет такие его физ. св-ва, как импульс, кинетич. энергия. От механических и связанных с ними магн. и электрич. моментов ядра А. зависят нек-рые тонкие физ. эффекты (ЯМР, ЯКР, сверхтонкая структура спектральных линий, см. *Спектроскопия*).

Более слабые по сравнению с хим. связью электростатич. взаимод. двух А. проявляются в их взаимной поляризуемости – смещении электронов относительно ядер и возникновении поляризац. сил притяжения между А. (см. *Межмолекулярные взаимодействия*). А. поляризуется и во внеш. электрич. полях; в результате уровни энергии смещаются и, что особенно важно, вырожденные уровни расщепляются (см. *Штарка эффект*). А. может поляризоваться также под действием электрич. поля волны электромагн. излучения; поляризация зависит от частоты излучения, что обусловливает зависимость от нее показателя преломления в-ва, связанного с поляризуемостью А. Тесная связь оптич. св-в А. с его электрич. св-вами особенно ярко проявляется в оптич. спектрах.

Внеш. электроны А. определяют и магн. св-ва в-ва. В А. с заполненнымн внеш. оболочками его магн. момент, как и полный момент импульса (мех. момент), равен нулю. А. с частично заполненными внеш. оболочками обладают, как правило, постоянными магн. моментами, отличными от нуля; такие в-ва парамагнитны (см. *Парамагнетики*). Во внеш. магн. поле все уровни энергии А., для к-рых магн. момент не равен нулю, расщепляются (см. *Зеемана эффект*). Все А. обладают диамагнетизмом, к-рый обусловлен возникновением у них индуцированного магн. момента под действием внеш. магн. поля (см. *Диэлектрики*).

Св-ва А., находящегося в связанном состоянии (напр., входящего в состав молекул), отличаются от св-в своб. А. Наиб. изменения претерпевают св-ва, определяемые внеш. электронами, принимающими участие в хим. связи; св-ва, определяемые электронами внутр. оболочек, могут при этом практически не изменяться. Нек-рые св-ва А. могут испытывать изменения, зависящие от симметрии окружения данного атома. Примером может служить расщепление уровней энергии А. в кристаллах и комплексных соед., к-рое происходит под действием электрич. полей, создаваемых окружающими ионами или лигандами.

Лит.: Карапетьянц М. Х., Дракин С. И., Строение вещества, 3 изд., М., 1978; Шпольский Э. В., Атомная физика, 7 изд., т. 1–2, М., 1984.

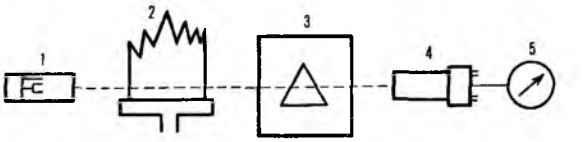
М. А. Ельяшевич.

АТОМНАЯ ЕДИНИЦА МАССЫ (а. е. м.), равна $^1/_{12}$ массы нуклида ^{12}C; 1 а. е. м. $= (1{,}6605655 \pm 0{,}0000086) \cdot 10^{-27}$ кг. Международное обозначение – *u*. Применяется как единица масс элементарных частиц, атомных ядер, атомов, молекул.

АТОМНАЯ МАССА (устаревший термин – атомный вес), относит. значение массы атома, выраженное в *атомных единицах массы*. Дробная величина (в отличие от массового числа – суммарного числа нейтронов и протонов в атомном ядре). А. м. изотопов одного хим. элемента различны. За А. м. прир. элементов, состоящих из смеси изотопов, принимают среднее значение А. м. изотопов с учетом их процентного содержания. Эти значения указаны в периодич. системе элементов (исключение – трансурановые элементы, для к-рых приводятся массовые числа). А. м. определяют разл. методами; наиб. точный из них – масс-спектрометрия.

АТОМНАЯ ЭНЕРГИЯ, то же, что *ядерная энергия*.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ (атомно-абсорбц. спектрометрия), метод количеств. элементного анализа по атомным спектрам поглощения (абсорбции). Через слой атомных паров пробы, получаемых с помощью атомизатора (см. ниже), пропускают излучение в диапазоне 190–850 нм. В результате поглощения квантов света атомы переходят в возбужденные энергетич. состояния. Этим переходам в атомных спектрах соответствуют т. наз. резонансные линии, характерные для данного элемента. Согласно закону Бугера – Ламберта – Бера (см. *Абсорбционная спектроскопия*), мерой концентрации элемента служит оптич. плотность $A = \lg(I_0/I)$, где I_0 и I – интенсивности излучения от источника соответственно до и после прохождения через поглощающий слой.



Принципиальная схема пламенного атомно-абсорбционного спектрометра: 1 – источник излучения; 2 – пламя; 3 – монохроматор; 4 – фотоумножитель; 5 – регистрирующий или показывающий прибор.

Приборы для А.-а. а. – атомно-абсорбц. спектрометры – прецизионные высокоавтоматизир. устройства, обеспечивающие воспроизводимость условий измерений, автоматич. введение проб и регистрацию результатов измерения. В нек-рые модели встроены микроЭВМ. В кач-ве примера на рис. приведена схема одного из спектрометров. Источником линейчатого излучения в спектрометрах чаще всего служат одноэлементные лампы с полым катодом, заполняемые неоном. Для определения нек-рых легколетучих элементов (Cd, Zn, Se, Te и др.) удобнее пользоваться высокочастотными безэлектродными лампами.

Перевод анализируемого объекта в атомизированное состояние и формирование поглощающего слоя пара определенной и воспроизводимой формы осуществляется в атомизаторе – обычно в пламени или трубчатой печи. Наиб. часто используют пламя смесей ацетилена с воздухом (макс. т-ра 2000 °С) и ацетилена с N_2O (2700 °С). Горелку со щелевидным соплом длиной 50–100 мм и шириной 0,5–0,8 мм устанавливают вдоль оптич. оси прибора для увеличения длины поглощающего слоя.

Трубчатые печи сопротивления изготавливают чаще всего из плотных сортов графита. Для исключения диффузии паров через стенки и увеличения долговечности графитовые трубки покрывают слоем газонепроницаемого пироуглерода. Макс. т-ра нагрева достигает 3000 °С. Менее распространены тонкостенные трубчатые печи из тугоплавких металлов (W, Ta, Mo), кварца с нихромовым нагревателем. Для защиты графитовых и металлич. печей от обгорания на воздухе их помещают в полугерметичные или герметичные камеры, через к-рые продувают инертный газ (Ar, N_2).

Введение проб в поглощающую зону пламени или печи осуществляют разными приемами. Р-ры распыляют (обычно в пламя) с помощью пиевматич. распылителей, реже – ультразвуковых. Первые проще и стабильнее в работе, хотя уступают последним в степени дисперсности образующегося аэрозоля. Лишь 5–15% наиб. мелких капель аэрозо-

ля поступает в пламя, а остальная часть отсеивается в смесительной камере и выводится в сток. Макс. концентрация твердого в-ва в р-ре обычно не превышает 1%. В противном случае происходит интенсивное отложение солей в сопле горелки.

Термич. испарение сухих остатков р-ров – осн. способ введения проб в трубчатые печи. При этом чаще всего пробы испаряют с внутр. пов-сти печи; р-р пробы (объемом 5–50 мкл) вводят с помощью микропипетки через дозировочное отверстие в стенке трубки и высушивают при 100 °С. Однако пробы испаряются со стенок при непрерывном возрастании т-ры поглощающего слоя, что обусловливает нестабильность результатов. Чтобы обеспечить постоянство т-ры печи в момент испарения, пробу вводят в предварительно нагретую печь, используя угольный электрод (графитовую кювету), графитовый тигель (печь Вудриффа), металлич. или графитовый зонд. Пробу можно испарять с платформы (графитового корытца), к-рую устанавливают в центре печи под дозировочным отверстием. В результате значит. отставания т-ры платформы от т-ры печи, нагреваемой со скоростью ок. 2000 К/с, испарение происходит при достижении печью практически постоянной т-ры.

Для введения в пламя твердых в-в или сухих остатков р-ров используют стержни, нити, лодочки, тигли из графита или тугоплавких металлов, помещаемые ниже оптич. оси прибора, так что пары пробы поступают в поглощающую зону с потоком газов пламени. Графитовые испарители в ряде случаев дополнительно подогревают электрич. током. Для исключения мех. потерь порошкообразных проб в процессе нагрева применяются испарители типа цилиндрических капсул, изготовленные из пористых сортов графита.

Иногда р-ры проб подвергают в реакционном сосуде обработке в присут. восстановителей, чаще всего $NaBH_4$. При этом Hg, напр., отгоняется в элементном виде, As, Sb, Bi и др.–в виде гидридов, к-рые вносятся в атомизатор потоком инертного газа.

Для монохроматизации излучения используют призмы или дифракционные решетки; при этом достигают разрешения от 0,04 до 0,4 нм.

При А.-а. а. необходимо исключить наложение излучения атомизатора на излучение источника света, учесть возможное изменение яркости последнего, спектральные помехи в атомизаторе, вызванные частичным рассеянием и поглощением света твердыми частицами и молекулами посторонних компонентов пробы. Для этого пользуются разл. приемами, напр. модулируют излучение источника с частотой, на к-рую настраивают приемно-регистрирующее устройство, применяют двухлучевую схему или оптич. схему с двумя источниками света (с дискретным и непрерывным спектрами). Наиб. эффективна схема, основанная на зеемановском расщеплении и поляризации спектральных линий в атомизаторе. В этом случае через поглощающий слой пропускают свет, поляризованный перпендикулярно магн. полю, что позволяет учесть неселективные спектральные помехи, достигающие значений $A = 2$, при измерении сигналов, к-рые в сотни раз слабее.

Достоинства А.-а. а.–простота, высокая селективность и малое влияние состава пробы на результаты анализа. Ограничения метода–невозможность одновременного определения неск. элементов при использовании линейчатых источников излучения и, как правило, необходимость переведения проб в р-р.

А.-а. а. применяют для определения ок. 70 элементов (гл. обр. металлов). Не определяют газы и нек-рые др. неметаллы, резонансные линии к-рых лежат в вакуумной области спектра (длина волны меньше 190 нм). С применением графитовой печи невозможно определять Hf, Nb, Ta, W и Zr, образующие с углеродом труднолетучие карбиды. Пределы обнаружения большинства элементов в р-рах при атомизации в пламени 1–100 мкг/л, в графитовой печи в 100–1000 раз ниже. Абс. пределы обнаружения в последнем случае составляют 0,1–100 пг. Отиосит. стандартное отклонение в оптимальных условиях измерений достигает 0,2–0,5% для пламени и 0,5–1,0% для печи. В автоматич. режиме работы пламенный спектрометр позволяет анализировать до 500 проб в час, а спектрометр с графитовой печью – до 30 проб. Оба варианта часто используют в сочетании с предварит. разделением и концентрированием экстракцией, дистилляцией, ионным обменом, хроматографией, что в ряде случаев позволяет косвенно определять нек-рые неметаллы и орг. соединения.

Методы А.-а. а. применяют также для измерения некоторых физ. и физ.-хим. величин – коэф. диффузии атомов в газах, т-р газовой среды, теплот испарения элементов и др.; для изучения спектров молекул, исследования процессов, связанных с испарением и диссоциацией соединений.

Лит.: Львов Б. В., Атомно-абсорбционный спектральный анализ, М., 1966; Прайс В., Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия, пер. с англ., М., 1976; Харламов И. П., Еремина Г. В., Атомно-абсорбционный аиализ в черной металлургии, М., 1982; Николаев Г. И., Немец А. М., Атомно-абсорбционная спектроскопия в исследовании испарения металлов, М., 1982; Хавезов И., Цалев Д., Атомно-абсорбционный анализ, пер. с болг., Л., 1983.

Б. В. Львов, Л. К. Ползик.

АТОМНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ (атомно-флуоресцентная спектрометрия), метод количеств. элементного анализа по атомным спектрам флуоресценции. Пробу анализируемого в-ва превращают в атомный пар и облучают для возбуждения флуоресценции таким излучением, к-рое поглощают атомы только определяемого элемента (длина волны излучения соответствует энергии электронных переходов этих атомов). Часть возбужденных атомов излучает свет – аналит. сигнал, регистрируемый спектрофотометрами. Обычно используют резонансную флуоресценцию, при к-рой длины волн поглощенного и излученного света одинаковы. Для атомизации р-ров применяют пламена, индуктивно связанную плазму или электротермич. атомизаторы (нагреваемые электрич. током графитовые трубки, нити, стержни, тигли). Атомизацию порошкообразных проб осуществляют в графитовых тиглях или капсулах, к-рые иногда вносят в пламя для дополнит. нагрева паров пробы. Хим. состав пламен выбирают так, чтобы выход флуоресценции (т. е. доля поглощенной энергии, излучаемой в виде флуоресценции) и степень атомизации были максимальны. С целью увеличения выхода электротермич. атомизаторы обычно помещают в атмосферу аргона. Для возбуждения флуоресценции используют интенсивные лампы с линейчатым или непрерывным спектром, а также лазеры с перестраиваемой длиной волны.

В основе количеств. анализа лежит соотношение:

$$I = I_0 \varepsilon \Omega (1 - e^{-kC})/4\pi,$$

где I и I_0 – интенсивности соотв. аналит. сигнала и источника возбуждения, ε – энергетич. выход, Ω – телесный угол сбора флуоресценции, C – концентрация элемента, k – коэф., характеризующий поглощение света, $\pi = 3{,}14$. С помощью стандартных образцов (не менее трех) строят градуировочный график в координатах $\lg I - \lg C$. Обычно графики линейны в области до 2 порядков величины концентраций определяемого элемента.

Аналит. сигнал в А.-ф. а. формируется на фоне шумов регистрирующей схемы и рассеянного света. Последний возникает в результате рассеяния излучения источника возбуждения на оптич. неоднородностях паров и на частицах пробы в атомизаторах. При больших интенсивностях рассеянного света выделение из шума сигнала резонансной флуоресценции затруднено, поскольку длина волны аналит. линии совпадает с длиной волны рассеянного света. Для подавления влияния шума макрокомпоненты пробы отделяют и анализируют концентрат микроэлементов. Применяют также нерезонансную флуоресценцию, при к-рой длины волн возбуждающего и рассеянного света не совпадают с длиной волны флуоресценции. В этом случае эффективное возбуждение достигается только с использованием лазеров.

Для регистрации спектра флуоресценции применяют светосильные спектрофотометры с большим углом Ω. Измеряют интенсивность излучения, распространяющегося под прямым углом к возбуждающему излучению (в этом направлении интенсивность рассеянного света обычно минимальна). Методом А.-ф. а. можно определять ок. 65 элементов; пределы обнаружения достигают 10^{-6}–10^{-8}% (в порошках) и 10^{-3} нг/мл (в р-рах). Высокая селективность метода, обусловленная очень узкими линиями атомной флуоресценции, дает возможность определять одновременно неск. элементов. Для этого вокруг атомизатора устанавливают соответствующее число светосильных спектрофотометров. А.-ф. а. легко автоматизируется, стоимость аппаратуры относительно невысока.

Метод применяется для анализа пород (земных и лунных), почв, прир. и сточных вод, сталей, сплавов, нефтей, пищ. продуктов, биол. объектов (крови, мочи), разл. хим. соед., для дистанц. определения элементов в верх. слоях атмосферы.

Лит.: Зайдель А. Н., Атомно-флуоресцентный анализ. Физические основы метода, М., 1980; его же, Атомно-флуоресцеитный анализ, Л., 1983 (Методы аналитической химии). *Ю. И. Беляев.*

АТОМНЫЕ РАДИУСЫ, эффективные характеристики атомов, позволяющие приближенно оценивать межатомное (межъядерное) расстояние в молекулах и кристаллах. Согласно представлениям квантовой механики, атомы не имеют четких границ, однако вероятность найти электрон, связанный с данным ядром, на определенном расстоянии от этого ядра быстро убывает с увеличением расстояния. Поэтому атому приписывают нек-рый радиус, полагая, что в сфере этого радиуса заключена подавляющая часть электронной плотности (90–98%). А. р.–величины очень малые, порядка 0,1 нм, однако даже небольшие различия в их размерах могут сказываться на структуре построенных из них кристаллов, равновесной конфигурации молекул и т. п. Опытные данные показывают, что во мн. случаях кратчайшее расстояние между двумя атомами действительно примерно равно сумме соответствующих А. р. (т. наз. принцип аддитивности А. р.). В зависимости от типа связи между атомами различают металлич., ионные, ковалентные и ван-дер-ваальсовы А. р.

Металлич. радиус равеи половине кратчайшего расстояния между атомами в кристаллич. структуре металла. Его значение зависит от координац. числа K (числа ближайших соседей атома в структуре). Чаще всего встречаются структуры металлов с $K = 12$. Если принять значение А. р. в таких кристаллах за 1, то А. р. металлов с K, равными 8, 6 и 4, составят соотв. 0,98, 0,96 и 0,88. Близость значений А. р. разл. металлов–необходимое (хотя и недостаточное) условие того, что эти металлы образуют твердые р-ры замещения. Так, жидкие K и Li (радиусы 0,236 и 0,155 нм соотв.) обычно не смешиваются, а K с Rb и Cs образуют непрерывный ряд твердых р-ров (радиусы Rb и Cs–соотв. 0,248 и 0,268 нм). Аддитивность металлич. А. р. позволяет с умеренной точностью предсказывать параметры кристаллич. решеток интерметаллич. соединений.

Ионные радиусы используют для приближенных оценок кратчайших межъядерных расстояний в ионных кристаллах, предполагая, что эти расстояния равны сумме соответствующих ионных радиусов атомов. Существует неск. систем значений ионных радиусов, отличающихся для индивидуальных ионов, но приводящих к примерно одинаковым межъядерным расстояниям в ионных кристаллах. Впервые ионные радиусы были определены в 20-х гг. 20 в. В. М. Гольдшмидтом, опиравшимся на рефрактометрич. значения радиусов F^- и O^{2-}, равных соотв. 0,133 и 0,132 нм. В системе Л. Полинга за основу принято значение радиуса иона O^{2-}, равное 0,140 нм, в распространенной системе Н. В. Белова и Г. Б. Бокия радиус этого же иона принят равным 0,136 нм, в системе К. Шеннона–0,121 нм ($K = 2$).

Ковалентный радиус равеи половине длины одинарной хим. связи X—X, где X–атом неметалла. Для галогенов ковалентный А. р.–это половина межъядерного расстояния в молекуле X_2, для S и Se– в X_8, для C–в кристалле алмаза. Ковалентные радиусы F, Cl, Br, I, S, Se и C равны соотв. 0,064, 0,099, 0,114, 0,133, 0,104, 0,117 и 0,077 нм. Ковалентный радиус водорода принимают равным 0,030 нм, хотя половина длины связи H—H в молекуле H_2 равна 0,037 нм. Пользуясь правилом аддитивности А. р., предсказывают длины связей в многоатомных молекулах. Напр., длины связей C—H, C—F и C—Cl должны составлять 0,107, 0,141 и 0,176 нм соотв., и они действительно примерно равны указанным значениям во мн. орг. молекулах, не содержащих кратных углерод-углеродных связей; в противном случае соответствующие межъядерные расстояния уменьшаются.

Ван-дер-ваальсовы радиусы определяют эффективные размеры атомов благородных газов. Считают также, что эти радиусы равны половине межъядерного расстояния между ближайшими одинаковыми атомами, не связанными между собой хим. связью, т. е. принадлежащими разным молекулам, напр. в молекулярных кристаллах. Значения ван-дер-ваальсовых радиусов находят, пользуясь принципом аддитивности А. р., из кратчайших контактов соседних молекул в кристаллах. В среднем они на ~ 0,08 нм больше ковалентных радиусов. Знание ван-дер-ваальсовых радиусов позволяет определять конформацию молекул и их упаковку в молекулярных кристаллах. Энергетически выгодными обычно бывают такие конформации молекул, в к-рых перекрывание ван-дер-ваальсовых радиусов валентно не связанных атомов невелико. Ван-дер-ваальсовы сферы валентно связанных атомов в пределах одной молекулы перекрываются. Внеш. контур перекрывающихся сфер определяет форму молекулы. Молекулярные кристаллы подчиняются принципу плотной упаковки, согласно к-рому молекулы, моделируемые своим «ван-дер-ваальсовым окаймлением», располагаются т. обр., что «выступы» одной молекулы входят во «впадины» другой. Пользуясь этими представлениями, можно интерпретировать кристаллографич. данные, а в ряде случаев и предсказывать структуру молекулярных кристаллов.

Лит.: Бокий Г. Б, Кристаллохимия, 3 изд., М., 1971, с. 136–41; Полинг Л, Полинг П., Химия, пер. с англ., М., 1978; Современная кристаллография, т. 2, М., 1979, с. 67–88. *В. Г. Дашевский.*

АТОМНЫЕ СПЕКТРЫ, оптич. спектры, получающиеся при испускании или поглощении электромагн. излучения свободными или слабо связанными атомами (напр., в газах или парах). Являются линейчатыми, т. е. состоят из отдельных спектральных линий, характеризуемых частотой излучения ν, к-рая соответствует квантовому переходу между уровнями энергии E_i и E_k атома согласно соотношению: $h\nu = E_i - E_k$, где h–постоянная Планка. Спектральные линии можно характеризовать также длиной волны $\lambda = c/\nu$ (c–скорость света), волновым числом $1/\lambda = \nu/c$ и энергией фотона $h\nu$. Частоты спектральных линий выражают в $с^{-1}$, длины волн–в нм и мкм, а также в Å, волновые числа–в $см^{-1}$, энергии фотонов–в эВ. Типичные А. с. наблюдаются в видимой, УФ- и ближней ИК-областях спектра. Спектры испускания, или эмиссионные, получают при возбуждении атомов разл. способами (фотонами, электронным ударом и т. д.), спектры поглощения, или абсорбционные,–при прохождении электромагн. излучения, обладающего непрерывным спектром, через атомарные газы или пары. Для наблюдения А. с. применяют приборы с фотографич. или фотоэлектрич. регистрацией.

А. с. обладают ярко выраженной индивидуальностью: каждому элементу соответствует свой спектр нейтрального атома (т. наз. дуговой спектр) и свои спектры последовательно образующихся положит. ионов (т. наз. искровые спектры). Линии в этих спектрах обозначают римскими цифрами, напр. линии FeI, FeII, FeIII в спектрах железа соответствуют спектрам Fe, Fe^+, Fe^{2+}.

Вид спектра зависит как от электронного строения данного атома, так и от внеш. условий–т-ры, давления, напряженностей электрич. и магн. полей и т. п. В зависимости от

способа возбуждения атома могут возникать отдельные линии спектра, нек-рые его участки, весь спектр нейтрального атома или его иона определенной кратности. Положение линий в таких спектрах подчиняется определенным закономерностям, к-рые наиб. просты для атомов с одним внеш. электроном, т. е. для атома H и нейтральных атомов щелочных металлов, а также изоэлектронных с ними ионов. В спектрах таких атомов наблюдаются спектральные серии, каждая из к-рых (в случае спектров испускания) получается при возможных квантовых переходах с последовательных вышележащих уровней энергии на один и тот же нижележащий (в спектрах поглощения – при обратных переходах). Промежутки между линиями одной серии убывают в сторону больших частот, т. е. линии сходятся к границе серии – максимальной для данной серии частоте, соответствующей ионизации атома. Для атома H волновые числа линий всех серий (см. рис. 1 в ст. *Атом*) с большой точностью определяются обобщенной ф-лой Бальмера:

$$1/\lambda = R(1/n_k^2 - 1/n_i^2),$$

где n_k и n_i – значения главного квантового числа для уровней энергии, между к-рыми происходит квантовый переход, причем n_k, характеризующее нижний уровень энергии, определяет серию, а n_i – ее отдельные линии (при $n_i = \infty$ получается граница серии); R – постоянная Ридберга. Аналогичные серии наблюдаются и в спектрах водородоподобных атомов, однако значения волновых чисел для спектральных линий ионов He^+, Li^{2+}, ... в Z^2 раз (Z – порядковый номер элемента) больше, чем для соответствующих линий атома H.

Спектры атомов щелочных металлов, имеющих один электрон на внеш. электронной оболочке, схожи со спектром H, но смещены в область меньших частот; число спектральных линий в них увеличивается, а закономерности в расположении линий усложняются. Пример – спектр Na, атом к-рого имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ с легковозбуждаемым внеш. электроном 3*s*. Переходу этого электрона из состояния 3*p* в состояние 3*s* соответствует желтая линия Na (дублет $\lambda = 589{,}0$ им и $\lambda = 589{,}6$ нм); это – наиб. яркая линия, с к-рой начинается т. наз. главная серия Na. Линии этой серии в спектре испускания соответствуют переходам из состояний 3*p*, 4*p*, 5*p*, ... в состояние 3*s*.

Для атомов послед. групп элементов в периодич. системе, обладающих двумя или неск. внеш. электронами, спектры еще более усложняются, что обусловлено взаимод. электронов. Особенно сложны спектры атомов с заполняющимися *d*- и *f*-оболочками; число линий в таких спектрах достигает мн. тысяч, простых закономерностей в них не обнаруживается. Однако и для сложных спектров можно произвести систематику оптич. квантовых переходов и определить схему уровней энергии. Систематика спектров атомов с двумя и более внеш. электронами основана на приближенной характеристике отдельных электронов при помощи квантовых чисел n и l с учетом взаимод. этих электронов друг с другом. При этом приходится учитывать как их электростатич. взаимод., так и спин-орбитальное, что приводит к расщеплению уровней энергии (т. наз. тонкая структура). В результате этого взаимод. у большинства атомов каждая спектральная линия представляет собой более или менее тесную группу линий – мультиплет. Так, у всех щелочных металлов наблюдаются двойные линии (дублеты), причем расстояния между линиями увеличиваются с увеличением порядкового номера элемента. Для щел.-зем. элементов наблюдаются одиночные линии (синглеты) и тройные (триплеты). В спектрах атомов послед. групп периодич. системы элементов наблюдаются еще более сложные мультиплеты, причем атомам с нечетным числом электронов соответствуют четные мультиплеты (дублеты, квартеты), а с четным числом – нечетные (триплеты, квинтеты). Кроме тонкой структуры в А. с. наблюдается также сверхтонкая структура линий (примерно в 1000 раз уже, чем мультиплетная), обусловленная взаимод. электронов с магн. и электрическими моментами ядра.

В А. с. проявляются не все возможные квантовые переходы, а лишь разрешенные правилами отбора. Так, в случае атома с одним внеш. электроном разрешены лишь переходы между уровнями, для к-рых орбитальное квантовое число l изменяется на 1 ($\Delta l = \pm 1$), т. е. *s*-уровни ($l = 0$) комбинируют с *p*-уровнями ($l = 1$), *p*-уровни – с *d*-уровнями ($l = 2$) и т. д. Количеств. характеристика разрешенного оптич. квантового перехода – его вероятность, определяющая интенсивность спектральной линии, соответствующей этому переходу. Вероятности переходов в простейших случаях м. б. рассчитаны методами квантовой механики.

Под влиянием внеш. электрич. и магн. полей происходит расщепление спектральных линий. Возмущающие факторы, существующие в излучающей среде, вызывают уширение и сдвиг спектральных линий.

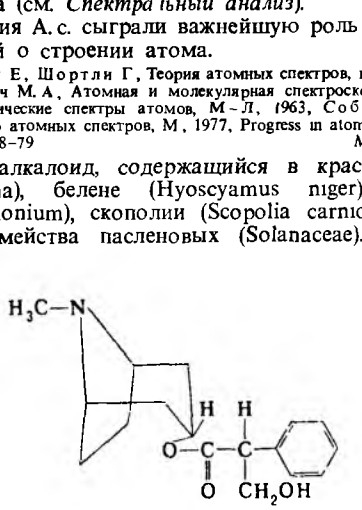
Методы, основанные на измерении частот и интенсивностей линий в спектре, применяют для решения разл. задач спектроскопии: проведения общей систематики спектров многоэлектронных атомов; определения уровней энергии таких атомов (это существенно, в частности, при квантовохим. расчетах); нахождения вероятностей переходов и времен жизни возбужденных состояний; изучения механизмов возбуждения атомов; измерения ядерных моментов и т. п. Индивидуальность А. с. используют для качеств. определения элементного состава в-ва, а зависимость интенсивности линий от концентрации излучающих атомов – для количеств. анализа (см. *Спектральный анализ*).

Исследования А. с. сыграли важнейшую роль в развитии представлений о строении атома.

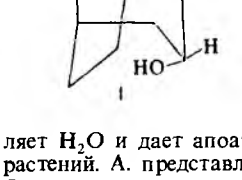
Лит. Коидои Е, Шортли Г, Теория атомных спектров, пер с англ, М, 1949, Ельяшевич М. А, Атомная и молекулярная спектроскопия, М, 1962, Фриш С Э, Оптические спектры атомов, М – Л, 1963, Собельман И. И, Введение в теорию атомных спектров, М, 1977, Progress in atomic spectroscopy, pt A – B, NY, 1978–79

М. А. Ельяшевич

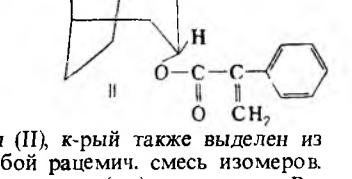
АТРОПИ́Н, алкалоид, содержащийся в красавке (Atropa belladonna), белене (Hyoscyamus niger), дурмане (Datura stramonium), скополии (Scopolia carniolica) и др. растениях семейства пасленовых (Solanaceae). А. – бесцв.



кристаллы, горькие на вкус; т. пл. 115–116 °C; раств. в этаноле, хлороформе, труднее – в диэтиловом эфире, бензоле, воде (1 : 600). В водном р-ре pK_a 9,68. С к-тами образует р-римые в воде соли, в частности сульфат (т. пл. 194 °C). А. – сложный эфир тропина (ф-ла I) и (±)-троповой к-ты $C_6H_5CH(CH_2OH)COOH$. При действии неорг. к-т отщеп-



I



II

ляет H_2O и дает апоатропин (II), к-рый также выделен из растений. А. представляет собой рацемич. смесь изомеров. Физиол. активностью обладает только (–)-гиосциамин. Вероятно, именно он содержится в растениях, а А. образуется в процессе выделения. При нагр. до 110 °C (–)-гиосциа-

мин образует рацемическую смесь, которую можно разделить на стереоизомеры с помощью (+)-камфорсульфокислоты.

А. получают упариванием р-ра смеси тропина и троповой к-ты. Первый синтезируют из янтарного диальдегида, метиламина и ацетондикарбоновой к-ты с послед. восстановлением образовавшегося продукта. Троповую к-ту получают конденсацией этилового эфира фенилуксусной к-ты $C_6H_5CH_2COOC_2H_5$ с этилформиатом $HCOOC_2H_5$ с послед. восстановлением и гидролизом образовавшегося эфира формилфенилуксусной к-ты $C_6H_5CH(CHO)COOC_2H_5$. В пром-сти А. получают из корней скополии и красавки, семян дурмана, а также синтетически (в виде сульфата). А. применяют: как спазмолитич. лек. ср-во; в глазной практике для лечебных и диагностич. целей; как антидот при отравлении мускарином, пилокарпином и др. веществами антихолинэстеразного действия, а также наркотиками (в т.ч. морфином) и снотворными. А. быстро всасывается из желудочно-кишечного тракта, со слизистых оболочек глаза. $ЛД_{50}$ 221,5 мг/кг (мыши, перорально).

Лит. Орехов А.П., Химия алкалоидов, 2 изд., М., 1955, с. 137; Holmes H. L., в кн.: Alkaloids, v. 1, N. Y., 1950, p. 272–77 *С. Ф. Арипова*

АТРОПОИЗОМЕРИЯ, см. *Изомерия.*

АТТРАКТАНТЫ (от лат. attraho – притягиваю к себе), *прир. или синтетич. в-ва, привлекающие живые организмы* (особенно насекомых); стимулируют их питание (пищевые А.), откладку яиц, агрегацию особей и их спаривание (половые А.). Пищевые А. привлекают насекомое к растению, на к-ром они обитают (растению-хозяину). Напр., питание короеда Ips confusus стимулируют малые дозы фенольных глюкозидов, простых и сложных сахаров, испускаемые сосной Pinus ponderosa. А., привлекающие к месту откладки яиц, также может испускать растение-хозяин. Напр., у корневой капустной моли откладку стимулирует аллилизотиоцианат, испускаемый растениями семейства крестоцветных (Cruciferae), у москитов – α-аминокислоты (L-валин, L-лейцин, L-лизин, L-пролин, DL-аланин, глицин).

Примерами агрегационных А. могут служить: грандлур [смесь (*Z*)-2-(3-диметилциклогексилиден)этанола, (*Z*)- и (*E*)-изомеров 2-(3,3-диметилциклогексилиден)ацетальдегида и (+)-(*Z*)-2-изопропенил-1-метилциклобутанэтанола], при помощи к-рого самец хлопкового долгоносика (из рода Anthonomus) привлекает особей своего вида; халкогран [2-этил-1,6-диоксаспиро[4,4]нонан], привлекающий короеда Pityogenes chalcographus.

Половые А., испускаемые живым организмом в составе полового феромона (ср-ва внутривидовой сигнализации), обнаружены не только у насекомых, но и у нематод, паукообразных, ракообразных, рыб, водорослей [напр., женская особь водоросли Fucus привлекает сперматозоиды (*E*, *E*, *Z*)-1,3,5-октатриеном], а также у млекопитающих. Половые А. насекомых (компоненты этих А. найдены более чем у 200 их видов) – мощные биологически активные в-ва: особи испускают А. в кол-ве неск. нг, а рецепторы антенн воспринимают неск. молекул А. с расстояния в неск. сотен м. Специфичность этих А. и эффективность привлечения ими строго связана со строением А (включая геометрич. и оптич. изомерию) и с соотношением компонентов в их смеси. Первый половой А., структура к-рого была установлена (А. Ф. Бутенандт, 1961), – (*E*)-10-(*Z*)-12-гексадекадиенол, испускаемый самкой тутового шелкопряда Bombyx mori.

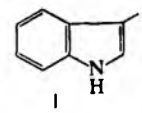
Наиб. часто встречающиеся А. насекомых отряда чешуекрылых (Lepidoptera) м. б. представлены общей ф-лой $CH_3(CH_2)_n(CH{=}CH)_m(CH_2)_pR$, где R = OH, CHO, $OCOCH_3$; $n = 1-6$, $m = 0$, 1 или 2; $p = 6$, 8 или 10. Половые А. др. отрядов насекомых более разнообразны. Использование ловушек с половыми А. для надзора за поведением вредителей позволяет предсказывать сроки и необходимость борьбы с ними, благодаря чему расход инсектицидов м. б. сокращен на ~ 30%. При малой численности вредителей такие А. применяют для их массового отлова и дезориентации.

Синтетич. А., напр. *анизилацетон, 4-метилэвгенол*, как правило, менее эффективны и менее специфичны, чем природные.

Лит. Лебедева К. В., «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1968, т. 13, № 3, с. 272–81; Лебедева К. В., Миннайло В. А., Пятнова Ю. Б., Феромоны насекомых, М., 1984; Jacobson M., Insect sex pheromones, N. Y.–L., 1972; Insect pheromone technology: chemistry and applications. Symposium of the 182 nd Meeting of the ACS, (Aug. 25–26, N. Y., 1981), N. Y., 1982 *К. В. Лебедева*

АУВЕРСА – СКИТЫ ПРАВИЛО: в паре изомерных двузамещенных циклогексана более низкие т-ру кипения, показатель преломления и плотность имеет изомер с диэкваториальной ориентацией заместителей (см. *Аксиальное и экваториальное положения*). Правило применимо к соед., боковые цепи к-рых не слишком длинны (по мере роста мол. массы значения указанных показателей для изомеров сближаются). Предложили К. Ауверс и А. Скита в 1919.

АУКСИНЫ (от греч. áuxō – выращиваю, увеличиваю), одна из групп прир. регуляторов роста растений (*фитогормонов*). Влияют на рост, деление и дифференциацию клеток; играют важную роль в явлениях гео- и фототропизма. Прир. А. – производные индола, напр. 3-(3-индолил)пропионовая к-та, 4-(3-индолил)масляная к-та (ИМК), (4-хлор-3-индолил)уксусная к-та; известен также неиндольный А. – фенилуксусная к-та.



I

Наиб. распространен гетероауксин [(3-индолил)уксусная к-та, ИУК; ф-ла I] – кристаллы; т. пл. 168–169 °С (с разл.); хорошо раств. в эфире и метаноле, к-рыми его извлекают из растит. тканей, а также в этаноле, этилацетате, плохо – в воде, $CHCl_3$, бензоле. ИУК быстро разлагается к-тами, на свету темнеет. В растениях синтезируется из триптофана через промежут. образование (3-индолил)пировиноградной к-ты, β-(3-индолил)этиламина [или β-(3-индолил)этанола] и (3-индолил)ацетальдегида, окисляющегося до ИУК. Синтезировать этот А. способны также мн. бактерии и грибы. В растениях содержание ИУК варьирует от 1 до 1000 мг на 1 кг сырой массы. Он находится как в своб. виде, так и в виде неактивных соед. с аминокислотами и сахарами, напр. в виде (3-индолил)ацетил-L-аспарагиновой к-ты или (3-индолил)ацетил-D-глюкозы, из к-рых высвобождается при гидролизе. Дезактивируется ИУК ферментативным и фотохим. окислением до (3-индолил)карбальдегида, 3-метилен- и 3-метилоксиндола.

Известны и синтетич. аналоги А., в частности 2,4-дихлорфеноксиуксусная к-та (2,4-Д), 2-метил-4-хлорфеноксиуксусная к-та (2М-4Х), 1-нафтилуксусная и 2-нафтоксиуксусная к-ты. Эти А., а также ИМК, получаемую в пром-сти, используют, напр., для стимуляции корнеобразования, получения бессемянных плодов, предотвращения предуборочного опадения плодов. Однако чаще синтетич. А. (особенно 2,4-Д и 2М-4Х) применяют в кач-ве гербицидов для обработки посевов зерновых культур (в кол-ве 0,5–1,5 кг на 1 га), а иногда для уничтожения листв. деревьев (1–6 кг на 1 га). Гербицидное действие основано на том, что повышенные концентрации А., искусственно создаваемые в растении, вызывают неумеренный его рост, нарушают обмен в-в, что и приводит к его гибели; при этом широколиств. растения более чувствительны к А., чем злаки.

Лит. Полевой В. В., Фитогормоны, Л., 1982, с. 81–124, 217–23; Letham D. S., Goodwin P. B., Higgins T. J. V., Phytohormones and related compounds, v. 1, Amst., 1978, p. 29–106 *Г. С. Швиндерман*

АУКСОХРОМЫ, см. *Цветность органических соединений.*

АФФИННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ (от лат. affinis – родственный) (биоспецифич. хроматография, хроматография по сродству), метод очистки и разделения белков, основанный на их избират. взаимод. с лигандом, ковалентно связанным с инертным носителем. В кач-ве лигандов используют соед., взаимод. к-рых с разделяемыми в-вами основано на биол. ф-ции последних. Так, при разделении ферментов (для чего преим. и применяется А. х.) лигандами служат их субстраты, ингибиторы или коферменты. Главная особен-

ность, к-рая обусловливает высокую эффективность А.х., состоит в том, что разделение основано на различии не физ.-хим. признаков молекулы (заряда, формы и размера), а специфич. функциональных св-в, отличающих данный фермент от множества др. биополимеров.

Неподвижная фаза в А.х. представляет собой специально получаемый сорбент, построенный обычно по схеме: носитель – соединяющее звено («ножка») – специфич. лиганд. Носителем служит чаще всего сефарозапроизводное агарозы, имеющее поперечные сшивки. Присоединение к ней лиганда или «ножки», содержащих, как правило, аминогруппу, осуществляется после активации сефарозы бромцианом:

$$>CHOH + BrCN \rightarrow >CHOCN + H_2NR \rightarrow$$

$$\rightarrow >CHO\underset{\underset{NH}{\|}}{C}NHR$$

Содержание лиганда колеблется от 0,1 до 10 мкмоль на 1 г влажного сорбента. Сефароза, однако, малоустойчива к действию ряда хим. в-в и микроорганизмов.

Более стабильны макропористые неорг. носители (кремнезем, стекло) и орг. полимеры. Если лиганд присоединяется непосредственно к носителю, эффективность специфич. взаимод. с ферментом заметно снижается вследствие пространств. затруднений. «Ножка», как правило, устраняет стерич. препятствия, отдаляя лиганд от носителя. Как и носитель, она должна быть инертной и не влиять на процессы в ходе А.х., чего, однако, не всегда удается достигнуть. Напр., присоединение «ножки» по приведенной выше р-ции приводит к образованию катионной группировки изомочевины, и сорбент приобретает св-ва анионита. В кач-ве «ножки» используют обычно ди- и полиамины, ω-аминокислоты, пептиды, олигосахариды.

Лигандами могут служить субстраты (напр., крахмал или гликоген при разделении амилаз), однако их превращ. в ходе А.х., катализируемое разделяемым ферментом, постоянно изменяет св-ва сорбента. Поэтому, как правило, применяют аналоги субстратов, устойчивые к дальнейшему превращ., т.е. ингибиторы ферментов. Так, для выделения протеиназ используют не расщепляемые ими пептиды D-аминокислот. Эффективны прир. ингибиторы ферментов, напр. пепстатин – ингибитор аспартильных протеиназ. Иногда применяют лиганды, связывающие большие группы родственных ферментов (в частности, киназы и дегидрогеназы). Примеры таких «группоспецифич.» лигандов – антрахиноновые красители, аналоги никотинамидадениндинуклеотида.

Известны лиганды (напр., производные фенилборной к-ты), имитирующие при взаимод. с ферментом структуру переходного комплекса с субстратом. Такие лиганды эффективны при выделении сериновых гидролаз.

Разделение в А.х. обычно проводят на хроматографич. колонках; иногда разделяемую смесь помещают в сосуд с сорбентом и выдерживают до полного связывания исследуемого компонента. Затем сорбент (в колонке или сосуде) промывают буферным р-ром для удаления несвязавшихся в-в, после чего десорбируют исследуемый компонент. Десорбция (элюция) последнего обычно достигается повышением ионной силы, изменением pH буферного р-ра или добавлением в него орг. р-рителя, что ослабляет взаимод. лиганд – фермент. Более избирательна десорбция р-ром лиганда.

Помимо ферментов, методом А.х. можно выделять также токсины, рецепторы, ингибиторы, транспортные белки и др. биологически активные в-ва. Высокой избирательностью отличается т.наз. иммуносорбция, при к-рой в кач-ве лиганда используют антитела, обладающие специфичностью к выделяемым белкам; особенно эффективны моноклональные антитела.

Для разделения белков применяется также ряд др. аналогичных методов. Т. наз. ковалентная хроматография основана на избират. образовании и последующем расщеплении ковалентных связей между выделяемым в-вом и носителем, напр. между белком с SH-группами и ртуть-орг. производными агарозы. Применяется также лигандообменная хроматография, при к-рой ферменты связываются через функциональный ион металла с комплексоном, иммобилизованным на носителе. Получила распространение гидрофобная хроматография, при к-рой сорбент (напр., фенилсефароза), содержащий гидрофобные группировки, вкрапленные в гидрофильную матрицу, взаимодействует с гидрофобными участками, содержащимися на пов-сти белков. Нередко при этом наблюдаются также ионообменные взаимод., как, напр., при использовании в качестве сорбента алкиламиносефароз.

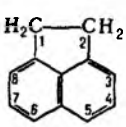
Избират. выделение гликопротеинов обеспечивают иммобилизованные на носителях лектины – белки, специфически взаимодействующие с концевыми моносахаридными звеньями углеводных цепей. Иммобилизованные субъединицы ряда белков с четвертичной структурой м.б. использованы для извлечения этих белков из сложных смесей вследствие специфич. межсубъединичных контактов.

А.х. сформировалась как метод в кон. 60-х гг. 20 в.

Лит.: Туркова Я., Аффинная хроматография, пер. с англ., М., 1980.

В.М. Степанов.

АЦЕНАФТЕ́Н, мол. м. 154,20; бесцв. кристаллы; т.пл. 96 °С, т.кип. 279 °С; d_4^{99} 1,024, n_D^{100} 1,604; $\Delta H_{возг}$ 83,38 кДж/моль (от −15 до 35 °С); μ $2{,}83 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (бензол), $2{,}63 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (диоксан). Р-римость при 20 °С (г в 100 г р-рителя): в этаноле – 4, хлороформе – 33, толуоле – 20. Трудно раств. в воде.



А. значительно реакционноспособнее нафталина. Хлорируется Cl_2 в водном спирте при 20–25 °С или сульфурилхлоридом SO_2Cl_2 в орг. р-рителе в присут. $AlCl_3$ с образованием 5,6-дихлораценафтена; на свету А. галогенируется в положения 1 и 2. Нитруется 7%-ной HNO_3 в дихлорэтане при 10–15 °С количественно до 5-нитроаценафтена, 60%-ной HNO_3 – до 5,6-динитроаценафтена; в др. условиях возможно нитрование в положения 3 и 4. Сульфируется при 100–120 °С конц. H_2SO_4 в положение 3, в нитробензоле при 5–6 °С – в положение 5. При гидрировании на Ni Ренея при 250 °С и давлении 9,8 или 23,5 МПа превращ. соотв. в тетра- или декагидроаценафтен. Окисляется в аценафтилен, аценафтенхинон или нафталевый ангидрид.

В пром-сти А. выделяют из кам.-уг. смолы, содержащей 1,2–2,45% по массе А. (в зависимости от месторождения каменного угля), последовательно ректификацией (260–290 °С), кристаллизацией, обработкой острым паром; выход техн. А. (чистоты 96–98%) 40% по массе от наличия его в исходном сырье. Перекристаллизацией из спирта получают практически чистый А. В кол-ве 1–2,5% А. содержится в тяжелой смоле пиролиза углеводородов в произ-ве этилена. Препаративный метод – бромирование α-этилнафталина с послед. обработкой KOH. А. используется для получения нафталевой к-ты, аценафтенхинона и нафталинтетракарбоновой кислоты, углеводород-феноло-формальд. смол.

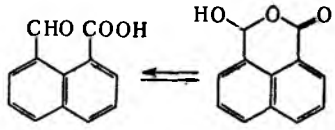
В кам.-уг. смолах А. количественно определяют «нафталевым» методом (окисление с помощью $Na_2Cr_2O_7$ в нафталевый ангидрид), в смеси с флуореном и дифениленоксидом – «пикратным» методом (образование устойчивого аддукта с пикриновой к-той). Качественно А. определяют по кроваво-красному окрашиванию с тетранитрометаном в нейтральной или кислой среде.

Для А. т. воспл. 125 °С, для пылевоздушной смеси 870 °С; ниж. КПВ 10 г/м³. $ЛД_{50}$ 2,1 г/кг (мыши, перорально). А. вызывает резкое увеличение клеточного деления у растений; образовавшиеся клетки дают начало новым тканям, имеющим хотя и измененное, но здоровое развитие. На животные ткани А. не действует.

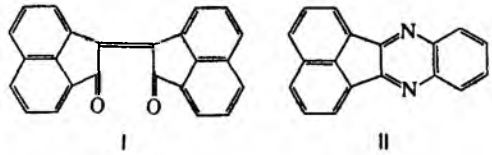
Лит.: Дашевский М. М., Аценафтен, М., 1966; Ullmans Encyklopädie, Bd 7, Weinheim, 1974, S. 10–11.

Н.Н. Артамонова.

АЦЕНАФТЕНХИНО́Н (1,2-аценафтендион), мол. м. 182,17; желтые кристаллы; т. пл. 261–263 °С, возгоняется; d_4^{20} 1,48; μ 2,27 × × 10^{-30} Кл·м (бензол); р-римость в 100 г уксусной к-ты 0,15 г (15 °С), хорошо раств. в горячем бензоле, толуоле, плохо – в спирте. С $NaHSO_3$ образует аддукт $C_{12}H_6O_2 \cdot NaHSO_3 \times$ × $2H_2O$, хорошо растворяющийся в горячей воде, разлагающийся H_2SO_4 и содой. Прн взанмод. с гидроксиламнном А. дает моио- н диоксимы, с фенилгидразнном – моно- н дифенилгидразоны. А. менее реакционноспособен, чем нафтохинон; замещенне пронсходит труднее, чем раскрытие 5-членного цикла. Так, под действием конц. р-ра щелочи А. превращ. в нафтальдегидную к-ту, существующую в двух таутомерных формах:



Под действнем $K_2Cr_2O_7$ или H_2O_2 в уксусной к-те, а также азида Na в конц. H_2SO_4 А. образует нафталевый ангидрид. При галогенировании Cl_2 или Br_2 предпочтительно идет окисленне до нафталевого ангидрнда, при нагр. с PCl_5 последовательно образуются 1,1-дихлор-2-аценафтенон н 1,1,2,2-тетрахлораценафтен. Нитрованием в H_2SO_4 получают 5-ннтро- н 5,6-динитроаценафтенхинон. Прн 120 °С А. восстанавлнвается H_2SO_3 нли HI в днаценафтилендион – желто-оранжевый индигондный краснтель (ф-ла I), под действием Zn в CH_3COOH – в смесь аценафтенона и аценафтилена, H_2 в спирте (кат.– Pt) – в *цис*-1,2-днгндроксиаценафтен, амальгамой Na в спирте – в 2а,3,4,5-тетрагидро-1,2-дигидроксиаценафтен; с реактивами Грнньяра образует 1,2-диалкил(диарнл)-1,2-дигидроксиаценафтен. При нагр. с формамидом в уксусной к-те или с альдегидами н NH_3 превращ. в пронзводные аценафтнлнмидазолов и аценафтилпиразинов соотв.; конденснруется с *о*-феннленднамнном с образованием 1,8-нафтохиноксалнна (II).



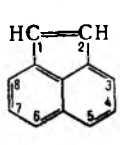
I II

В пром-сти А. получают в смеси с нафталевой к-той окислением аценафтена: 1) O_2 воздуха (кат. – $NaNO_2$, ThO_2, V_2O_5 или MoO_3) при 250–300 °С; 2) 30%-ной H_2O_2 в уксусной к-те при 100 °С. Препаративный способ – окисленне аценафтена $Na_2Cr_2O_7$ в уксусной к-те при 40 °С (кат. – $CeCl_3$). Из смеси с нафталевой к-той выделяют через аддукт с $NaHSO_3$. Цветные р-цни на А.: а) с тнофеном в конц. H_2SO_4 дает темно-зеленую окраску, переходящую в синефиолетовую прн добавлении $CHCl_3$; б) в CH_3COOH в присут. толуола и H_2SO_4 появляется зеленая окраска, переходящая в темно-красную при взбалтывании с эфиром.

А. – промежут. продукт в произ-ве индигондных и азиновых краснтелей.

Лит. см при ст. *Аценафтен.* *Н. Б. Карпова*

АЦЕНАФТИЛЕ́Н, мол. м. 152,18; желтые кристаллы; т. пл. 92–93 °С, т. кнп. 265–275 °С (с разл.), 91–92 °С/2 мм рт. ст.; d_4^{16} 0,899; раств. в орг. растворителях лучше, чем аценафтен, напр. р-римость в метаноле 17% (20 °С), 47% (50 °С), не раств. в воде. Обладает высокой летучестью. По двойной связи $C_1{=}C_2$ А. полимеризуется (при 150–200 °С) с образоваинем полиаценафтнлена, сополнмеризуется со стиролом, вннилацетатом, метилметакрилатом н др. Сополимер А., содержащий 80% стнрола, обладает такими же мех. и электрнч. св-вами, как полистнрол, но более высокой (на 30 °С) теплостойкостью. Легко реагнрует с дненами; напр., взаимодействием с бутадненом и послед. дегидрнрованием получают флуорантен. Галогенирование, сульфирование и нитрование сопровождаются полимернзацией А.



А. содержится в жндкнх продуктах переработки сланцев н табачном дыме, в небольших кол-вах – в кам.-уг. смоле и тяжелой смоле пиролнза углеводородов в произ-ве этилена. В пром-сти его получают дегидрированием смеси паров аценафтена с воздухом или с ннертными разбавителямн прн 300–600 °С и атм. давленин в прнсут. катализатора, напр. Al_2O_3 (90%) с Mn_2O_3 (10%); выход 80–95%. Чистота техн. А. 95–96% по массе. Препаративно А. получают сплавлением аценафтен-3- или аценафтен-5-сульфокислоты со щелочью. Определяют А. по кол-ву поглощенного H_2 прн гидрнровании его до аценафтена в прнсут. Ni Ренея, а также полярографич. методом.

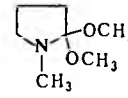
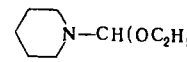
А. – антиоксидант полиолефинов н синтетических каучуков; применяется в синтезе сополнмеров, углеводород-формальдегидных и углеводород-феноло-формальд. смол.

Для А. $ЛД_{50}$ 1,76–2,2 г/кг (мыши, перорально).

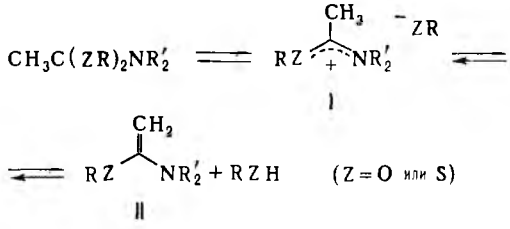
Лит. Дашевский М. М., Аценафтен, М., 1966; Энциклопедия полимеров, т. 1, М., 1972, с. 226–27. *Н. Н. Артамонова.*

АЦЕТА́ЛИ АМИ́ДОВ КАРБО́НОВЫХ КИСЛО́Т (амидоацетали), орг. соед., содержащне две алкоксигруппы и дизамещенную аминогруппу при одном атоме углерода, $RC(OR')_2NR''R'''$, где R = H, Ar, Alk; R′ и R″ = Alk; R‴ = = Alk, аралкил. К амидоацеталям (А.) относят также ацеталн цикличе. амндов (лактамов), наз. лактамацеталями, и дитноацетали амидов карбоновых к-т (амидомеркапталн) $RC(SR')_2NR''R'''$. А. – подвижные жидкости (см. табл.); раств. во всех орг. р-рителях.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ АЦЕТАЛЕЙ АМИДОВ

Соединение	Ф-ла	Т. кип., °С/мм рт. ст.	n_D^{20}
Диметилацеталь диметилформамида	$(CH_3)_2NCH(OCH_3)_2$	104–105/731	1,3962
Диметилацеталь N-метил-2-пирролидона		160–161/740	1,4320
Диэтилацеталь N-формилпиперидина		83/15	1,4411
Диметилдитиоацеталь диметилформамида	$(CH_3)_2NCH(SCH_3)_2$	80–82/10	1,5258

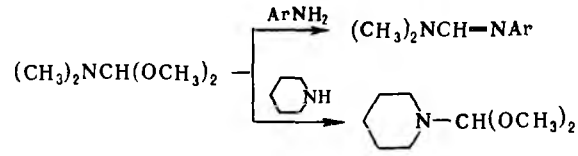
В р-рах А. находятся в равновесии с амбидентным катноном (ф-ла I) н алкоксн-анионом (в случае амидомеркаптален – с тиолят-анноном), что обусловливает нх высокую реакц. способность по отношению к нуклеоф. реагентам. Если R = Alk, напр. CH_3, в равновесин участвует также α-алкоксиенамин (нли α-алкилтиоенамин) (II), ответственный за возможность взаимод. и с электроф. реагентами:



I

II

А. легко гидролизуются водой до амидов. При взаимодействии их со спиртами или тиолами происходит обмен алкоксигрупп на др. алкокси- или алкилтиогруппы соответственно; при реакции с первичными аминами образуются *амидины*, со вторичными аминами – новые А., напр.:

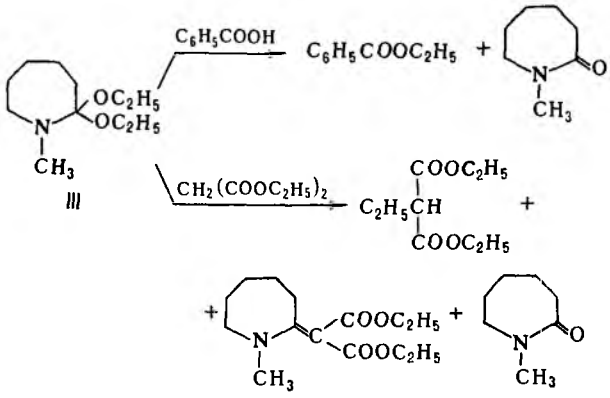


А. реагируют с соед., содержащими активную метиленовую группу (малоновым, ацетоуксусным или цианоуксусным эфирами, нитрометаном, ацетофеноном или др.), с образованием *енаминов*, напр.:

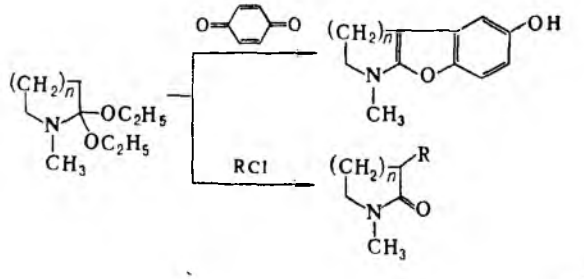
$$(CH_3)_2NCH(ZCH_3)_2 + CH_3NO_2 \rightarrow (CH_3)_2NCH{=}CHNO_2,$$

где Z = O или S.

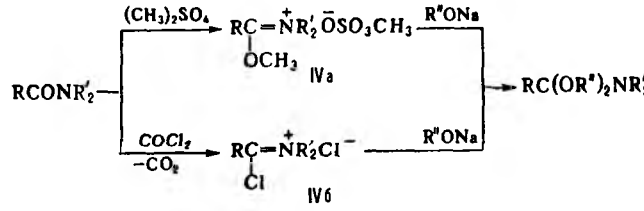
А.–алкилирующие агенты, что обусловлено наличием в равновесии с ними катионов I. Напр., при р-ции диэтилацеталя N-метилкапролактама (III) с бензойной к-той образуется этилбензоат, с малоновым эфиром – этилмалоновый эфир, а также соответствующие енамин и N-метилкапролактам:



Р-ция электроф. реагентов, напр. алкил- или ацилгалогенидов, с диэтилацеталем N,N-диметилацетамида $CH_3C(OC_2H_5)_2N(CH_3)_2$ направляется на α-атом С, приводя к образованию амидов $RCH_2CON(CH_3)_2$ или $RCOCH_2CON(CH_3)_2$. Аналогично реагируют ацеталь N-метиллактамов. При использовании бензохинона получаются производные бензофурана:



Общий метод синтеза А.–взаимод. α-замещенных солей иммония (IV,*а*,*б*) с алкоголятами Na (для получения амидомеркапталей – с RSNa). Соли IV получают из N,N-дизамещенных амидов алкилированием либо действием $POCl_3$, PCl_5 или $COCl_2$, напр.:



А. используют для синтеза разл. коиденсированных гетероциклич. соед., напр. пронзводных индола и азаиндола. Ацеталн диметнлформамида – циклизующие агенты в синтезе производных имидазола, пирндина, пиримидина и др.

Лит: Граник В. Г. [и др.], «Успехи химии», 1977, в. 4, т. 46, с. 685–711; Abdulla R. F., Brinkmeyer R. S., «Tetrahedron», 1979, v. 35, № 14, p. 1675–1735; Gloede J., Haase L., Gross H., «Z. Chem.», 1969, Jg. 9, № 6, S. 201–13.

В. Г. Граник.

АЦЕТА́ЛИ И КЕТА́ЛИ, простые эфиры неустойчивых геминальных днолов, эфнры гидратированных альдегидов (ацетали) или кетонов (кетали; их наз. также ацеталями кетонов) общей ф-лы RR′C(OR″)(OR‴). У симметричных А. и к. R″ = R‴, у несимметричных, смешанных, R″ и R‴ разные. Соед., у к-рых R″ или R‴ = H, наз. полуацеталями (полукеталями). Циклич. А. и к.–продукты взаимод. альдегидов или кетонов с 1,2-гликолями, наз. 1,3-*диоксоланами*, с 1,3-гликолями – 1,3-диоксанами. Сернистые аналоги А. и к. общей ф-лы RR′C(SR″)(SR‴) наз. меркапталями.

А. и к.–бесцв. жидкости с прнятным запахом (см. табл.); *раств.* в орг. р-рителях, *не раств.* в воде. В небольших колвах содержатся в виноградных винах.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ АЦЕТАЛЕЙ И КЕТАЛЕЙ

Соединение	Т. кип., °С	n_D^t	d_4^t
Метилаль, формаль $CH_2(OCH_3)_2$	42,3	1,3504 (25°C)	0,8608 (20°C)
Ацеталь, этилаль, диэтилформаль $CH_2(OC_2H_5)_2$	87,5	1,3748 (17,5°C)	0,8319 (20°C)
Диэтилацеталь $CH_3CH(OC_2H_5)_2$	103,6	1,3893 (20°C)	0,8254 (20°C)
Диэтилацеталь акролеина $CH_2{=}CHCH(OC_2H_5)_2$	123,5	—	0,8543 (15°C)
Диэтилацеталь кетена $CH_2{=}C(OC_2H_5)_2$	124–126	1,4101 (25°C)	0,8778 (25°C)
Диэтилацеталь ацетона, диэтилацетональ, 2,2-диэтоксипропан $(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$	114	—	0,8714 (25°C)

А. и к. устойчивы в щелочных средах и очень легко гидролизуются в кислых до альдегидов и кетонов, вследствие чего ацетальную группировку используют для защиты карбонильной группы при проведении р-ций по др. реакц. центрам в нейтральной или щелочной среде; напр., получение β-гидроксиальдегидов из эфиров альдегидокислот:

$$(CH_3O)_2CHCH_2COOCH_3 + CH_3MgBr \rightarrow$$

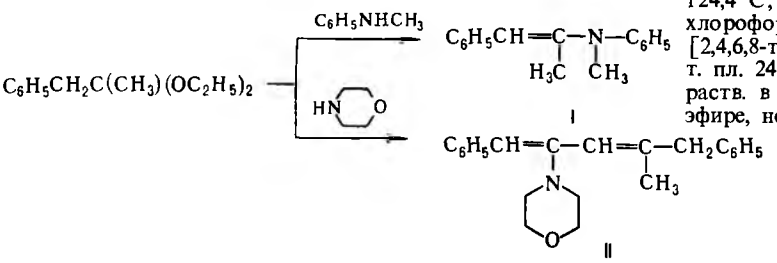
$$\rightarrow (CH_3O)_2CHCH_2\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}(CH_3)_2 \xrightarrow{H^+} OHCCH_2(OH)C(CH_3)_2$$

См. также *Защитные группы*.

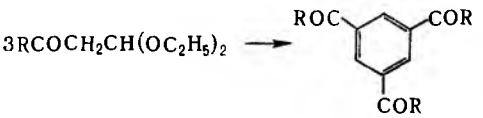
При нагр. А. и к. со спиртами или тиолами происходит полный или частичный обмен алкоксигрупп на др. алкокси- или алкилтиогруппы:

$$RCH(OR')_2 + R''XH \rightleftarrows RCH(OR')(XR'') \overset{R''XH}{\rightleftarrows} RCH(XR'')_2,$$

где X = O или S. При взаимод. с первичными аминами, гидразинами или гидроксиламином в кислой среде образуются соотв. альдимины (или кетимины), гидразоны или оксимы, напр.: $RCH(OR')_2 + R''NH_2 \rightarrow RCH{=}NR''$, при р-ции со вторичными аминами в присут. *п*-толуолсульфокислоты – енамины (ф-ла I) или дненамины (II):



Для А. и к., имеющих другие функциональные заместители, характерны внутри- и межмолекулярные циклизации с образованием карбо- или гетероциклич. соединений; напр., ацетали β-кетоальдегидов тримеризуются в производные бензола:



На основе замещенных А. и к. получены производные фурана, кумарина, тиофена, пиррола, индола, пиридина, хинолина и мн. др.

Осн. методы синтеза А. и к.: 1) взаимод. альдегидов и кетонов (как правило, в присут. кислых катализаторов) со спиртами, ортоэфирами или тетраалкоксисиланами:

$$CH_3CHO + C_2H_5OH \rightarrow CH_3CH(OC_2H_5)_2$$

$$\rangle C{=}O + CH(OC_2H_5)_3 \rightarrow \rangle C(OC_2H_5)_2 + HCOOC_2H_5$$

$$RCHO + Si(OR')_4 \rightarrow RCH(OR')_2$$

2) р-ции с участием α-галогенэфиров, *гем*-дигалогенидов, *гем*-диаминов, напр.:

$$CH_2Cl_2 + ArONa \xrightarrow{130-140\,^\circ C} CH_2(OAr)_2$$

3) присоединение спиртов или ортоэфиров по кратным связям, напр.: $CH_2{=}CHOCH_3 + CH_3OH \rightarrow CH_3CH(OCH_3)_2$.

Последние два метода можно использовать для синтеза разл. карбонильных соед. через стадии получения А. и к. с послед. их гидролизом в кислой среде.

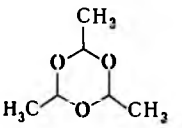
А. и к.–фиксаторы запаха в парфюмерии, флотореагенты (1,1,3-триалкоксипарафины, ацетали акролеина и кротонового альдегида), пластификаторы, моющие средства, смазочные материалы. Некоторые А. и к. обладают биологической активностью; напр., 1,1,3-триэтоксибутан обнаружил высокую противовирусную активность, ацетали хлораля – гербицидное действие, диарилоксиалканы – инсектицидное.

Лит. Яновская Л. А., Юфит С. С., Кучеров В. Ф., Химия ацеталей, М., 1975

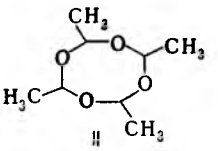
В. Г. Граник

АЦЕТАЛЬДЕГИД (уксусный альдегид, этаналь) CH_3CHO, мол. м. 44,05; бесцв. жидкость с удушающим запахом (при разбавлении водой приобретает фруктовый запах); т. пл. −123,5 °С, т. кип. 20,16 °С; d_4^{20} 0,7780, n_D^{20} 1,33113; η 0,02456 мПа·с (15 °С); давление пара (кПа): 279,4 (50 °С), 492,6 (70 °С), 1014 (100 °С); C_p 2,18 Дж/(г·К) (жидкость; 0 С); $C_p/C_t = 1{,}145$ (30 °С); $\Delta H^\circ_{пл}$ 3,24 кДж/моль, $\Delta H^\circ_{исп}$ 25,71 кДж/моль, $\Delta H^\circ_{сгор}$ −1186,79 кДж/моль (жидкость); $t_{крит}$ 181,5 °С, $p_{крит}$ 6,40 МПа; μ $9{,}04 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; $pK_a \approx 14$. Смешивается во всех соотношениях с водой и большинством орг. р-рителей. Водные р-ры А. концентраций 4,8, 13,5 и 31% замерзают соотв. при −2,5, −7,8 и −23 °С.

А. обладает всеми св-вами, характерными для *альдегидов*. Под действием сильных минер. к-т легко полимеризуется: при 20 °С – с образованием тримера паральдегида (2,4,6-триметил-1,3,5-триоксана – ф-ла I; т. пл. 12,6 °С, т. кип. 124,4 °С; d_4^{20} 0,9943, n_D^{20} 1,4049; раств. в воде, спирте, эфире, хлороформе); ок. 0 °С – тетрамера метальдегида [2,4,6,8-тетраметил-1,3,5,7-тетраоксациклооктана – ф-ла II; т. пл. 246 °С (в запаянном капилляре), т. возг. 112–115 °С; раств. в бензоле, хлороформе, кетонах, плохо – в спиртах, эфире, не раств. в воде].



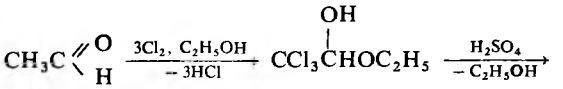
I



II

Оба полимера деполимеризуются при нагревании с H_2SO_4.

При взаимод. со спиртами R'OH А. образует полуацетали $CH_3CH(OR')OH$ и ацетали $CH_3CH(OR')_2$, с тиоспиртами R'SH – полумеркаптали $CH_3CH(SR')OH$ и меркаптали $CH_3CH(SR')_2$, при хлорировании в среде этанола – хлораль:



Под влиянием к-т и оснований А. превращ. в ацетальдоль, к-рый легко дегидратируется в кротоновый альдегид (см. *Альдольная конденсация*). Легко окисляется в уксусную кислоту.

А. – промежут. продукт углеводного обмена в живых организмах.

В пром-сти А. получают:

1. Жидкофазным окислением этилена кислородом, к-рые пропускают через водный р-р $PdCl_2$ и $CuCl_2$. Выделяют ректификацией; выход ок. 98%.

2. Гидратацией ацетилена в присут. солей Hg (р-ция Кучерова). Поскольку А. самопроизвольно окисляется в уксусную к-ту, его стабилизируют гидрохиноном, триэтаноламином или др.

А. (или паральдегид) применяют в производстве ацетатов целлюлозы, уксусной и пероксиуксусной кислот, уксусного ангидрида, этилацетата, глиоксаля, 2-этилгексанола, алкиламинов, бутанола, пентаэритрита, алкилпиридинов, 1,3-бутиленгликоля, хлораля; как восстановитель – в производстве зеркал. Метальдегид – твердое горючее (сухой спирт). Мировое производство А. (без СССР) 2 млн. т/год (1982).

Для А. КПВ 3,97–57% (смеси с воздухом взрывают при 380–400 °С, с O_2 – при 140–143 °С); т. всп. 4,5 °С, т. самовоспл. 185 °С. Раздражает слизистые оболочки, вызывает пневмонию и отек легких. ПДК 0,4 мг/м³. $ЛД_{50}$ 1232 мг/кг (морские свинки, перорально).

Лит. Моррисон Р., Бойд Р., Органическая химия, пер. с англ., М., 1974. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х., Органическая химия, пер. с нем., М., 1979. Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 1, N. Y., 1978, p. 97-112

Ю. Л. Москович.

АЦЕТАМИД (амид уксусной к-ты) CH_3CONH_2, мол. м. 59,07; бесцв. гигроскопичные кристаллы; т. пл. 81–82 С (для метастабильной модификации 69 °С), т. кип. 221,2 °С, 105 °С/10 мм рт. ст.; d_{20}^{20} 1,159, $n_D^{78,3}$ 1,4274; η 1,3 мПа·с

(105 °С); γ 38,96·10⁻³ Н/м (85 °С) и 36,66·10⁻³ Н/м (105 °С); $\Delta H^0_{пл}$ 16,3 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −316,7 кДж/моль; μ 12,0·10⁻³⁰ Кл·м; при 25 °С pK_a 15,1, p$K_в$ 14,5. Хорошо раств. в воде и спирте (соотв. 133,9 и 43,3 г в 100 г), большинстве других орг. р-рителей, плохо – в эфире.

По хим. св-вам А. – *типичный представитель алифатич. амидов карбоновых кислот.* Слабо амфотерен. Образует неустойчивые соли с сильными минер. к-тами; замещает Н амидной группы на щелочной металл, гидролизуется до CH_3COOH, дегидратируется до ацетонитрила, расщепляется гипохлоритами щелочных металлов с образованием метиламина, ацетилируется кетеном и ацетилбромидом в диацетамид и т. д.

В промышленности А. получают термической дегидратацией ацетата аммония по пернодической или непрерывной схеме:

$$CH_3COONH_4 \rightarrow CH_3CONH_2 + H_2O - 71{,}18 \text{ кДж/моль}$$

Разработан более прогрессивный парофазно-каталитич. метод синтеза А.:

$$CH_3COOH + NH_3 \xrightarrow{Al_2O_3} CH_3CONH_2 + H_2O + 8{,}37 \text{ кДж/моль}$$

Процесс осуществляют при 190–220 °С, объемной скорости подачи к-ты 0,2–0,3 $ч^{-1}$ и 4–10-кратном избытке NH_3; выход А. 85–95% за проход. *Побочный продукт* – *ацетонитрил* (до 3%). В лаб. практике А. получают ацетилированием NH_3 уксусным ангидридом, ацетилхлорндом, кетеном или этилацетатом. Качеств. р-ция на А. – красное окрашивание с р-ром бензохинона.

А. – пластификатор и увлажняющий агент в произ-ве кожи, бумаги, пленок, лакокрасочных материалов; сырье для синтеза N-хлор- и N-бромацетамидов, тиоацетамида, метиламина, лек. ср-в и др.

А. пожароопасен; т. всп. 154,4 °С. $ЛД_{50}$ ок. 10 г/кг (мыши, внутрибрюшинно).

Лит.: Chemie in nichtwaßrmen ionisierenden Losungsmitteln, Bd 4, B, 1963, Kirk-Othmer encyclopedia, 2 ed., v. 1, N Y., 1963, p. 142–45, то же, 3 ed., v. 1, N Y., 1978, p. 298–311

М. И. Якушкин

АЦЕТАНИЛИД (N-ацетиланилин, N-фенилацетамид, антифебрин) $C_6H_5NHCOCH_3$, мол. м. 135,16; бесцв. кристаллы; т. пл. 114,3 °С, т. кип. 304 °С; d^{20}_4 1,0261; η 2,21 мПа·с (120 °С); C_p 1,419 Дж/(г·К); $\Delta H^0_{сгор}$ −4231 кДж/моль; ε 3 (22 °С; 4·10 Гц); μ 13,37·10⁻³⁰ Кл·м; p$K_в$ 0,4 (вода; 25 °С); плохо раств. в воде; р-римость (г в 100 г р-рителя): при 25 °С в эфире – 7,7, хлороформе – 16,6; при 30 °С в ацетоне – *31,1*, бензоле – 2,46, *анилине – 19,4*. В водных р-рах щелочей и к-т А. гидролизуется до анилина и CH_3COOH; с газообразным HCl в метаноле образует геми- и моногидрохлориды. Атом Н, связанный с N, может быть замещен на Na, *ацильную или алкильную группу.* Галогенируется и нитруется в положения 2 и 4 бензольного ядра, окисляется надуксусной к-той до нитробензола.

Получают А. ацетилированием анилина уксусной к-той или уксусным ангидридом при 120 °С; очищают перекристаллизацией из H_2O с добавлением активиров. угля. Для количеств. определения А. кипятят с соляной к-той и титруют в присут. KI 0,1 н. р-ром $KBrO_3$ до слабо-желтого окрашивания.

А. применяют для синтеза промежут. продуктов (напр., *п*-нитроацетанилида, *п*-нитроанилина, *п*-фенилендиамина) в произ-ве красителей и лек. ср-в (напр., сульфамидных препаратов); как стабилизатор H_2O_2; пластификатор («синтетич. камфора») нитратов целлюлозы (в осн. целлулоида).

Для А. т. всп. 174 °С, т. самовоспл. 547 °С; ниж. КПВ (пылевоздушной смеси) 10,4 г/м³.

Лит.: Ullmanns Encyklopadie, 4 Aufl., Bd 7, Weinheim, 1974

Н. Н. Артамонова.

АЦЕТА́ТНЫЕ ВОЛО́КНА (арнель, ацел, курплета, родиа, трайцел, триальбин, трилан), искусств. волокна, формуемые из ацетатов целлюлозы. Различают триацетатное волокно и собственно ацетатное волокно. Первое получают из триацетата целлюлозы с γ = 280–290 (γ – *степень замещения* целлюлозы, т.е. число замещенных ОН-групп в 100 элементарных звеньях ее макромолекулы), второе – из продукта частичного омыления триацетата с γ = 240–250, наз. *вторичным ацетатом целлюлозы. Степень полимеризации* ацетатов, обеспечивающая их пригодность для переработки в волокна, составляет 250–300.

Т-ра начала распада вторичного ацетата должна быть не ниже 200 °С, триацетата – не ниже 220 °С. Содержание в ацетатах своб. к-т (в пересчете на CH_3COOH) и золы не должно превышать соотв. 0,015 и 0,1%. См. также *Целлюлозы ацетаты.*

Получение. Из ацетатов целлюлозы вырабатывают гл. обр. комплексную нить, а также жгут (из вторичного ацетата) и в очень небольших кол-вах – штапельное волокно. Осн. метод получения нитей – сухое формование, к-рое заключается в продавливании р-ра ацетата через отверстия фильеры в вертикальную трубу высотой 3–6,5 м (шахту прядильной машины) с циркулирующим в ней подогретым воздухом. Р-ритель вторичного ацетата – смесь ацетона с водой (*95 : 5*), триацетата – смесь *метиленхлорида* с этанолом или метанолом (90 : 10). Осн. стадии процесса: 1) приготовление формовочного р-ра, введение в него матирующих агентов или красителей, фильтрование, освобождение *от пузырьков воздуха*; 2) *формование волокна* (нити); 3) обработка свежесформованной нити текстильно-вспомогат. в-вами, кручение и др. операции, необходимые для снижения электризуемости нитн и облегчения ее дальнейшей переработки.

При формовании нитей из вторичного ацетата целлюлозы 25%-ный р-р, нагретый до 70–80 °С, продавливают через отверстия (обычно 12–40) фильеры под давлением ок. 2,5 МПа. При подаче воздуха по противоточной схеме т-ра в верх. части шахты составляет 45–55 °С, в нижней – 75–85 °С, при прямоточной подаче – соотв. 40 ± 2 и 58 ± 2 °С. Скорость формования составляет 500–1200 м/мин. Волокно, из к-рого изготовляют жгут, формуют через фильеры с 70–140 отверстиями со скоростью 500–700 м/мин при температуре в верхней, нижней и средней частях шахты соотв. 50–55, ок. 80 и ок. 90 °С.

Триацетатную нить получают из ~20%-ных р-ров, нагретых до 45–50 °С, при давлении ок. 1,5 МПа и скорости 500–700 м/мин. В случае прямоточной подачи воздуха т-ра в верхней и нижней частях шахты составляет соотв. 30–35 и 50–70 °С.

Условие рентабельности произ-ва А. в. из р-ров – возможно более полная регенерация р-рителя (процесс включает адсорбцию паров р-рителя на активном угле, десорбцию и разделение конденсата ректификацией). *В небольших кол*вах триацетатную нить получают также формованием из расплава при 310–320 °С и скорости 700–900 м/мин. Метод нанб. экономичен (исключаются стадии приготовления р-ра и регенерации р-рителя), однако требует применения полимеров с высокой термнч. устойчивостью.

Мокрое формование А. в. (продавливание прядильного р-ра через отверстия фильеры в жидкость, вызывающую *осаждение полимера*) используют для получения штапельного и жгутового волокон. В этих случаях потеря производительности, обусловленная низкой скоростью формования (20–25 м/мин), м. б. компенсирована применением фильер с большим числом (15–20 тыс.) отверстий. Для формования можно использовать р-ры, образующиеся при ацетнлировании целлюлозы (т. наз. сиропы). Несмотря на ряд существенных недостатков (необходимость применения и послед. регенерации больших объемов р-рителей, низкая скорость, многостадийность), этот метод целесообразно использовать для получения высокопрочных иитей (послед. омылением и вытягиванием таких нитей м. б., в частности, получен исходный материал для рассасывающихся шовных мед. нитей).

Методом сухо-мокрого, мокрого или сухого формования, а также формованием пластифицированного полимера с использованием спец. фильер, в отверстиях к-рых имеются иглы или капилляры, получают А. в. с непрерывным каналом в центре (полые волокна).

Свойства. Линейная плотность нитей составляет 5,7–22,2 (чаще 8,3–11,1) текс, жгутов – ок. 5200 текс (элементарного волокна – 0,36 текс). Прочность нитей – 10–14 сН/текс, относит. удлинение – 20–40%, модуль упругости (при относит. влажности воздуха 65%) – 3–4 ГПа (в мокром состоянии – соотв. 7–8 сН/текс, 30–50% и 1,2–2,0 ГПа). Прочность нитей, полученных мокрым формованием из конц. р-ров (выше 30%-ных) в смеси CF_3COOH и CH_2Cl_2, достигает 30–40 сН/текс при относит удлинении 6–10% и начальном модуле упругости 13–15 ГПа. Электрич. характеристики А. в.: ρ 10^{12} Ом·см, $\varepsilon \sim 5$, $\mathrm{tg}\,\delta \sim 0{,}08$.

По устойчивости к действию света и др. атм. факторов А. в превосходят хлопок, натуральный шелк, шерсть, гидратцеллюлозные и поликапроамидные волокна, но уступают полнакрилонитрильным и полиэфирным (светостойкость триацетатного волокна заметно выше, чем ацетатного). А. в. устойчивы к действию р-рителей, применяемых при хим. чистке (уайт-спирит, трихлор- и тетрахлорэтилен), CCl_4, высших спиртов; незначительно набухают в низших спиртах, раств. в ацетоне, CH_3COOH и HCOOH, диоксане, нитрометане, ДМФА, диметилацетамиде, N-метил-α-пирролидоне, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, разрушаются в конц. р-рах минеральных к-т и щелочей. По стойкости к действию микроорганизмов и насекомых А. в. (особенно триацетатные) превосходят природные и гидратцеллюлозные.

Достоинства ацетатных нитей и изделий из них – приятный внеш. вид; по грифу эти нити ближе, чем нити из других хим. волокон, к натуральному шелку. Ткани из А. в. хорошо драпируются; триацетатные ткани, подвергнутые термообработке (1 мин при 210–230 °С на воздухе или 10 мин при 110–130 °С в среде водяного пара), несминаемы и формоустойчивы. Макс. т-ра глажения ацетатных тканей 180 °С, термообработанных триацетатных – 240 °С. Осн. недостатки А. в.: низкая устойчивость к истиранию, электризуемость, малая гигроскопичность (триацетатные ткани), деформируемость (ацетатные ткани). Снижение электризуемости, улучшение гигиенич. св-в и нек-рое повышение износоустойчивости изделий из триацетатных нитей достигается омылением ацетильных групп на пов-сти нитей в щелочной среде.

Применение. Ацетатные нити используют при изготовлении бельевого трикотажа, тканей для подкладки и штор, изделий детского ассортимента, косынок и др., триацетатные – при изготовлении тканей для платьев, галстуков, купальных костюмов, термообработанные триацетатные – в пронз-ве плиссированных и тисненых изделий. Из текстурированных нитей изготовляют трикотажные изделия. Жгутовое А. в. применяют в пронз-ве сигаретных фильтров, задерживающих 30–50% никотина, до 80% фенола и пирокатехина, 30–40% 3,4-бензпирена (на изготовление жгута расходуется ок. 20% мирового выпуска ацетатов целлюлозы). Полое волокно с селективно проницаемыми стенками используют в спец. аппаратах для мембранного разделения р-ров и коллоидных систем методами обратного осмоса, ультрафильтрации, диализа. Мировое произ-во А. в. 609 тыс. т/год (1983), из них текстильного назначения 275 тыс. т/год, остальное – жгутовое А. в.

Лит Костров Ю А, Химия и технология производства ацетатного волокна М, 1967, Перепечкин Л П, «Ж Всес хим об-ва им Д И Менделеева» 1972 т 17, № 6, с 648–53, Примкулов М Т, Усманов Х У, Мартиросов К Л, Производство ацетатного жгута из хлопкового линта, Ташк, 1982 *Л П Перепечкин Х У Усманов*

АЦЕТАТНЫЕ ПЛЁНКИ, см. *Пленки полимерные.*

АЦЕТАТЫ (от лат. acetum – уксус), соли и эфиры *уксусной кислоты.* Об эфирах см, напр., *Бутилацетаты, Винилацетат, Метилацетат, Этилацетат.*

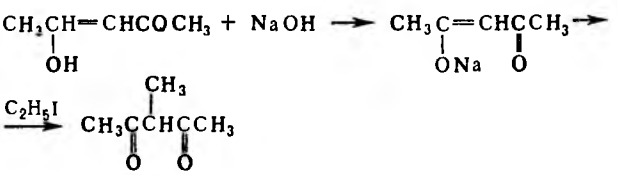
АЦЕТИЛА ПЕРОКСИД (перекись ацетила) $[CH_3COO—]_2$, мол. м. 118,09, бесцв. кристаллы; т. пл. 30 °С, т. кип. 63 °С/21 мм рт. ст.; $\Delta H^0_{обр}$ –467,7 кДж/моль; не раств. в воде, раств. в этиленгликоле, циклогексаноне, петролейном эфире, хорошо – в этаноле, простых эфирах, хлоруглеводородах. Для 0,2 М р-ра А. п. в бензоле $T_{1/2}$ 160 ч (50 °С), 8 ч (70 °С) и 1,1 ч (85 °С); энергия активации распада 133 кДж/моль. При нагр. в р-рах А. п. распадается на $CH_3^{\bullet}$ и $CH_3COO^{\bullet}$, превращ. к-рых приводят к образованию CO_2, CH_4, CH_3COOH, CH_3COOCH_3 и C_2H_6. С ароматич. аминами $ArNH_2$ образует CH_3COOH и $CH_3CONHAr$. Выделяет на холоду I_2 из р-ров иодидов (р-цию используют для определения А. п.), превращ. R_3P в R_3PO. Получают А. п. взаимод. уксусного ангидрида или ацетилхлорида с Na_2O_2, BaO_2 в эфирном р-ре. Применяется как инициатор полимеризации. А. п. легко взрывается при нагр. и мех. воздействии. Сильно раздражает слизистые оболочки глаз и кожу. Выпускается в виде невзрывоопасных 25%-ных р-ров в диметилфталате и углеводородах, к-рые хранят при т-рах ниже 20 °С. *В Л Антоновский*

АЦЕТИЛАЦЕТО́Н (2,4-пентандион, диацетилметан), мол. м. 100,12; бесцветная жидкость с запахом ацетона и уксусной кислоты. Для А. характерна кето-енольная таутомерия:

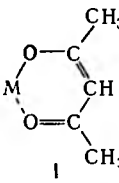
$$CH_3COCH_2COCH_3 \rightleftarrows CH_3C(OH)=CHCOCH_3$$

(в зависимости от р-рителя содержит 19–92% енольной формы). Кетонная форма имеет т. пл. –23 °С, т. кип. 139–140 °С, 60 °С/20 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,9721, n_D^{20} 1,4513; $\Delta H^0_{сгор}$ –2996 кДж/моль; γ $3{,}2\cdot10^{-4}$ Н/см (11 °С); μ $9{,}99\cdot10^{-30}$ Кл·м. Для енольной формы т. пл. –9 °С; n_D^{20} 1,4609. А. смешивается со всеми орг. р-рителями. Р-римость в воде (г в 100 г): 15 (30 °С) и 34 (80 °С). С этилбензолом дает азеотроп (т. кип. 135 °С; 40% А.). А. – одноосновная к-та; pK_a 8,95 (20 °С).

При взаимод. со щелочами А. образует производные, к-рые легко алкилируются алкилиодидами, напр.:



Енольная форма с катионами щелочных и щел.-зем. металлов, РЗЭ и др. образует ацетилацетонаты, напр. ф-лы I.



I

При нагр. с КОН А. расщепляется на ацетон и уксусную к-ту. В присут. платиновой черни в орг. р-рителях восстанавливается до 2,4-пентандиола и 2-пентанола. При окислении озоном при –20 °С в CCl_4 образуется озонид, расщепляющийся на метилглиоксаль и CO_2. Действие NO при –15 °С дает 2,3,4-пентантрион, электролиз Na-производного – тетраацетилэтан, с *п*-нитрофенилгидразином при комнатной т-ре в воде – 1-(*п*-нитрофенил)-3,5-диметилпиразол, при обработке NaN_3 и H_2SO_4 – 2,5-диметилоксазол.

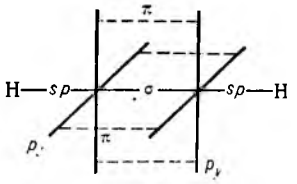
А. получают взаимод. ацетона с уксусным ангидридом в присут. BF_3 (выход 80–85%) либо с этилацетатом в присут. C_2H_5ONa или амидов Na и Li (выход 40%). Применяют в аналит. химии при экстракц. разделении мн. элементов, напр. Al, Co, Cu, Fe(III), Mo, Mn, Pb, Ti, спектрофотометрич. определении Be, гравиметрич. определении Se и Zr, при анализе неорг. в-в методом жидкостной хроматографии.

Лит Синтезы органических препаратов, пер с англ, т 3, М, 1952, с 92–96, Общая органическая химия, пер с англ, т 2, М, 1982, с 631–34 Chemistry of carbon compounds, ed by E H Rodd, v 1, Amst, 1951 *И В Хвостов*

АЦЕТИЛЕ́Н (от лат. acetum – уксус и греч. hýlē – лес, дерево; вещество) (этин) $CH{\equiv}CH$, мол. м. 26,04; бесцв. газ; т. пл. –81 °С/1277 мм рт. ст., т. возг. –84,1 °С;

т. кип. −83,8 °С; плотн. 1,0896 г/л (газ; 20 °С; 101 кПа); $\Delta H^0_{обр}$ −227,400 кДж/моль (газ; 298,15 К), $\Delta H^0_{сгор}$ −1307 кДж/моль; C^0_p 44,036 Дж/(моль·К); давление пара жидкого А. (МПа): 1,1 (−30 °С), 2,6 (0 °С), 5,4 (30 °С); $t_{крит}$ 35,2 °С, $p_{крит}$ 6,4 МПа; макс. т-ра кислородно-ацетиленового пламени 3150 °С (при содержании А. 45% по объему), воздушно-ацетиленовой смеси 2350 °С. Р-римость (объемы А.) в 1 объеме р-рителя при 15 °С и 101 кПа: в воде −1,15; ацетоне −25 (при 1,2 МПа −300; при −80 °С и 0,1 МПа −2000); спирте −6; бензоле −4; уксусной к-те −6 (18 °С); ДМФА −33,5 (25 °С).

Атомы углерода в А. *sp*-гибридизованы. Они связаны одной σ- и двумя π-связями, макс. плотности к-рых расположены в двух взаимно перпендикулярных областях, образуя цилиндрич. облако π-электронной плотности; за его пределами находятся атомы Н (см. рис.).



Молекула А. линейна; все 4 атома расположены на прямой. Расстояния C≡C и C—H равны соотв. 0,1205 и 0,1059 нм. Энергия тройной связи 836 кДж/моль. В ИК-спектрах несимметричной ацетиленовой группы (RC≡CH) имеются полосы поглощения валентных колебаний при частотах $\nu_{C\equiv C}$ 2260–2100 $см^{-1}$, ν_{C-H} 3310–3300 $см^{-1}$ и деформационных колебаний δ_{C-H} 700–610 $см^{-1}$. В спектрах ЯМР хим. сдвиг протона составляет 2,0 м. д., ядер ^{13}C −68 м. д. (для $C_2H_5C\equiv CH$). Ацетиленовая группа не поглощает УФ-излучение с длиной волны более 200 нм.

Для А. характерны р-ции присоединения, к-рые происходят в две стадии: сначала образуются замещенные этилена, затем − замещенные алканов. Галогены присоединяются непосредственно, галогеноводороды − в присут. катализаторов (напр., CuCl, $HgCl_2$):

$$HC\equiv CH \xrightarrow{Cl_2} ClHC=CHCl \xrightarrow{Cl_2} Cl_2HCCHCl_2$$

$$HC\equiv CH \xrightarrow{HCl} H_2C=CHCl \xrightarrow{HCl} H_3CCHCl_2$$

Эти р-ции используются при пронз-ве тетрахлорэтилена, трихлорэтилена, виниллхлорида и др. хлорсодержащих соединений.

Водород присоединяется в присут. катализаторов (Ni, Pt или др.): $CH\equiv CH \rightarrow CH_2=CH_2 \rightarrow CH_3CH_3$; вода − в присут. солей Hg^{2+} с образованием ацетальдегида (*Кучерова реакция*). Прямая гидратация происходит при пропускании смеси А. и паров воды при 300–400 °С над фосфатами тяжелых металлов. Гидратация А. используется в пром-сти для произ-ва ацетальдегида и продуктов дальнейших его превращений − уксусной к-ты, ацетона, спирта. В присут. CuCl в кислой среде HCN присоединяется к А. с образованием акрилонитрила. А. легко присоединяет сулему в виде р-ра в 10–12%-ной соляной к-те:

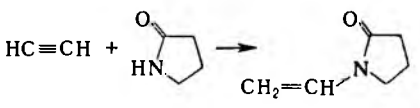
$$CH\equiv CH + HgCl_2 \rightarrow ClCH=CHHgCl$$

Действием $AsCl_3$ на это соединение получают β-хлорвинилдихлорарсин (люизит):

$$ClCH=CHHgCl + AsCl_3 \rightarrow ClCH=CHAsCl_2 + HgCl_2$$

Спирты присоединяются к А. в присут. KOH, BF_3 или HgO при 150–200 °С. Продукты р-ции − простые виниловые эфиры, используемые в произ-ве полимеров, смазочных масел, эмульгаторов и др. Аналогично к А. могут присоединяться карбоновые к-ты (кат.−$HgSO_4$, ацетаты Zn или Cd на активиров. угле), амины, амиды к-т, тиолы и др. с образованием виниловых соед., напр.:

$$HC\equiv CH + CH_3COOH \rightarrow CH_2=CHOCOCH_3$$



А. легко присоединяет альдегиды и кетоны в присутствии щелочных катализаторов (реакция Фаворского). Большое практическое значение имеет реакция А. с формальдегидом в присутствии ацетиленида Cu (реакция Реппе):

$$HC\equiv CH \xrightarrow{CH_2O} HC\equiv CCH_2OH \xrightarrow{CH_2O} HOCH_2C\equiv CCH_2OH$$

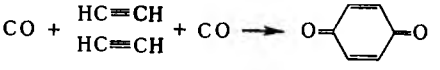
Образующиеся пропаргиловый спирт и 2-бутин-1,4-диол − исходные вещества в пронзводстве 1,4-бутиленгликоля.

При взаимод. А. с CO и спиртами, NH_3 или аминами в присут. $Ni(CO)_4$ под давлением получают эфиры или амиды акриловой кислоты, используемые в синтезе полимеров:

$$HC\equiv CH + CO + ROH \rightarrow CH_2=CHCOOR$$

$$HC\equiv CH + CO + NH_3 \rightarrow CH_2=CHCONH_2$$

Карбонилирование м. б. использовано также для синтеза бензохинона:



Под влиянием солей Cu(I) в водиом HCl А. димеризуется в винилацетилен, из к-рого получают хлоропрен.

Над активным углем А. гладко тримеризуется в бензол. В присут. $Ni(CN)_2$ в тетрагидрофуране А. превращается в циклооктатетраен C_8H_8 (р-ция Реппе), в присут. H_2 над Ni − в изобутилен.

Для А. характерны также р-ции, обусловленные слабокислым характером ацетиленовой группы ($pK_a \approx 25$). При действии щелочных, щел.-зем. металлов (при нагревании, легче − в жидком NH_3) или металлоорг. соед. образуются продукты замещения водорода в А. металлами, т. наз. ацетилениды MC≡CH, к-рые энергично реагируют с водой, регенерируя А. С магнийорг. соед. А. легко образует магнийгалогенопроизводные А. (реактивы Иоцича). Ацетилениды Mg, Na, Li часто используют в орг. синтезе для введения ацетиленовой группы. Так, при взаимод. с алкилирующими агентами образуются алкилацетилены (напр., метилацетилен, 1-бутин, 1-пентин): $RX + MC\equiv CH \rightarrow RC\equiv CH + MX$. Дизамещенные ацетилениды Cu_2C_2 и Ag_2C_2 образуются при действии на А. аммиачных р-ров соотв. солей Cu(I) и Ag; эти ацетилениды взрывоопасны, напр. Cu_2C_2 взрывается около 120 °С. Образование Cu_2C_2 красного цвета часто используют для определения А. См. также *Ацетиленовые комплексы переходных металлов*.

При сжигании А. выделяется большое кол-во тепла. На этом основана ацетилено-кислородная сварка черных металлов (на сварку расходуется около 30% производимого А.).

А. − родоначальник ряда ацетиленовых углеводородов (см. табл.), хим. св-ва к-рых также определяются наличием тройной связи C≡C.

Методы получения А. в пром-сти:

1. Разложение карбида кальция водой:

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow CH\equiv CH + Ca(OH)_2 + 127{,}4\ кДж/моль$$

Поскольку р-ция экзотермична, необходим строгий контроль за т-рой, т. к. при перегреве А. легко разлагается, что

может привести к взрыву. Используют генераторы производительностью до 2000 м³/ч. Примеси (NH_3, PH_3, AsH_3, сульфиды и др.) удаляют окислением водными р-рами NaClO, $FeCl_3$ или H_2CrO_4.

2. Электрокрекинг прир. газа (метана с примесью гомологов) в электродуговых печах:

$$2CH_4 \rightarrow CH{\equiv}CH + 3H_2 - 381 \text{ кДж/моль}$$

Метан пропускают между металлич. электродами при нормальном давлении, т-ре 1600 °С, времени контакта доли секунды; смесь образовавшихся газов резко охлаждают водой. Полученный газ содержит 12–15% по объему А. (теоретически возможно 25%), к-рый выделяют р-рением в воде под давлением. Из 1000 м³ прир. газа получают 300 кг А., 26 кг этилена, 21 кг сажи и 1170 м³ H_2. Расход электроэнергии ок. 9 кВт·ч на 1 кг неочищенного А.

3. Термоокислит. крекинг (частичное окисление) прир. газа благодаря теплу, выделяющемуся при частичном сгорании метана ($CH_4 : O_2 = 1 : 0{,}65$):

$$6CH_4 + 4O_2 \rightarrow CH{\equiv}CH + 8H_2 + 3CO + CO_2 + 3H_2O$$

4. Пиролиз прир. газа. Над огнеупорной насадкой пропускают смесь газа с воздухом, к-рая, сгорая, нагревает насадку до ~1500 °С, а затем на насадке происходит пиролиз газа–метана, разбавленного обратным газом (после выделения А.) и водяным паром в соотношении 1 : 2 : 6. Операции повторяют многократно.

СВОЙСТВА АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Соединение	Мол м.	Т пл, °С	Т кип, °С	d_4	n_D^{20}
Пропин (метилацетилен) $CH_3C{\equiv}CH$	40,06	–102,7	–23 2	0,6911 (–40°C)	1,3863 (–40°C)
1-Бутин $CH_3CH_2C{\equiv}CH$	54,1	–125,72	8,1	0,6784 (0°C)	1,3962
2-Бутин $CH_3C{\equiv}CCH_3$	54,1	–32,26	27	0,6510 (20°C)	1,3921
4-Метил-2-пентин $CH_3C{\equiv}CCH(CH_3)_2$	82,1	–110,4	72–72,5	0,716 (19°C)	1,4078 (19°C)
3-Гексин $C_2H_5C{\equiv}CC_2H_5$	82,1	–101	81,7–82	0,7236 (20°C)	1,4116

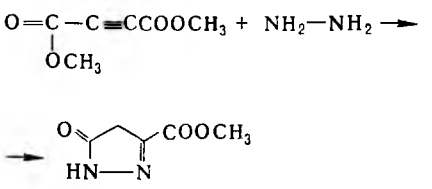
В газах, полученных методами 3 и 4, содержание А. редко достигает 20%. Выделить его из сложной смеси продуктов довольно трудно; чаще всего используют растворение в ДМФА или др. селективных р-рителях. Экономич. затраты на произ-во А. термоокислит. крекингом и пиролизом вполне сравнимы с затратами по карбидному методу. Кроме того, эти методы выгодно отличаются от карбидного отсутствием прямого расхода электроэнергии и использованием в кач-ве сырья прир. газа. Производств. мощности по А. в промышленно развитых странах составляют сотни тысяч т/год.

А. взрывается при т-ре ок. 500 °С или давлении выше 0,2 МПа; КПВ 2,3–80,7%, т. самовоспл. 335 °С. Взрывоопасность уменьшается при разбавлении А. др. газами, напр. N_2, метаном или пропаном. А. обладает слабым токсич. действием; ПДК 0,3 мг/м³. Хранят и перевозят его в заполненных инертной пористой массой (напр., древесным углем) стальных баллонах белого цвета (с красной надписью «А») в виде раствора в ацетоне под давл. 1,5–2,5 МПа.

А. открыт Э. Дэви в 1836. Впервые синтезирован в 1862 М. Бертло из угля и H_2.

Лит. Ньюлэнд Ю А., Фогт Р Р, Химия ацетилена пер с англ, М, 1947, Федоренко Н П. Методы получения ацетилена, М. 1958, Кононов Н Ф Островский С А Устынюк Л А. Новая технология некоторых синтезов на основе ацетилена, М, 1977, Котляревский И Л. Карпицкая Л Г, Химия ацетилена. Томск, 1981, Kirk–Othmer encyclopedia 3 ed, v 1, N.Y., 1978, p 192–243, The chemistry of the carbon-carbon triple bond, ed. by S Patai. N.Y., 1978. *И Л Кнунянц*

АЦЕТИЛЕНДИКАРБО́НОВАЯ КИСЛОТА́ (бутиндиовая к-та) HOOCC≡CCOOH, мол. м. 114,06; бесцв. кристаллы; т. пл. 179 °С (с разл.); pK_1 1,73, pK_2 4,40; образует дигидрат (т. пл. 175 °С). Хорошо раств. в воде, этаноле, эфире. Со спиртами в присут. H_2SO_4 или *п*-толуолсульфокислоты дает диэфиры, с PCl_5 или NH_3 – соотв. дихлорангидрид или диамид. При хлорировании с помощью PCl_5 в уксуснокислой среде образуется смесь хлорфумаровой и дихлорфумаровой к-т, при окислении с использованием $KMnO_4$ – щавелевая к-та. С бутадиеном вступает в диеновый синтез с образованием циклогексадиен-1,2-дикарбоновой к-ты. Тримеризация А.к. дает меллитовую к-ту. Каталитич. гидрирование над $Pd/BaSO_4$ в зависимости от условий проведения р-ции приводит к малеиновой или янтарной к-те. Взаимод. диметилового эфира А.к. с гидразином или алифатич. диазосоединениями приводит к образованию замещенного пиразола, с гидроксиламином – к образованию замещенного оксазола, с азидами и HN_3 – к 1,2,3-триазолам, напр.:



А.к. получают при действии KOH на α,β-дибромянтарную кислоту (выход ок. 80%) или спиртового раствора щелочи на α-хлормалеиновую или α-хлорфумаровую кислоту.

Диметиловый эфир А.к.–сильный лакриматор, обладает кожно-нарывным действием.

А.к.–промежут. продукт в синтезе меллитовой и алкоксифумаровой к-т, диенов.

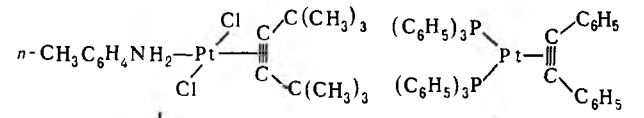
Лит Синтезы органических препаратов, [пер. с англ.], сб 2, М, 1949, Химия ацетиленовых соединений, пер с англ, М, 1973, Общая органическая химия, пер с англ., т. 4, М, 1983, с 129–32 *И В Хвостов*

АЦЕТИЛЕ́НОВЫЕ КО́МПЛЕКСЫ ПЕРЕХО́ДНЫХ МЕТА́ЛЛОВ, π-комплексы, содержащие в кач-ве лиганда ацетилен или его производные. Связь между атомом металла и лигандом осуществляется перекрыванием вакантной орбитали металла со связывающей π-орбиталью ацетилена (связь донорно-акцепторного типа) и заполненной *d*-орбитали металла с разрыхляющей π-орбиталью ацетилена (дативная связь).

Координиров. ацетилен имеет искаженную *цис*-конфигурацию (заместители повернуты в сторону от атома металла). Связь С—С в комплексе длиннее, чем в своб. ацетилене; частота валентных колебаний координированной тройной связи понижена. Степень искажения молекулы ацетилена при координации с металлом тем больше, чем значительнее вклад дативной компоненты в связь металл–ацетилен. В комплексах Pt(II), Pd(II), Cu(I), Ag(I) и Au(I) тройная связь искажена слабо (комплексы 1-го типа; напр., ф-ла I), в комплексах металлов V–VIII групп, находящихся в низших степенях окисления (0, +1),–существенно (комплексы 2-го типа; типичный представитель – соед. ф-лы II). Величина Δν, т.е. разность частот валентных колебаний тройной связи C≡C в своб. ацетилене и в комплексах, составляет в первом случае ок. 200 $см^{-1}$, во втором – ок. 450 $см^{-1}$. Молекула ацетилена может координироваться одновременно с двумя атомами металла, образуя мост между ними (напр., ф-ла III). Ацетиленовый лиганд м.б. связан с металлич. кластером.

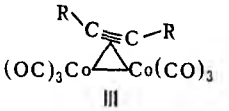
В би- и полиядерных комплексах искажение координированного ацетилена выражено сильнее, чем в моноядерных; Δν составляет ~600 $см^{-1}$. Известны комплексы, содержащие два или более независимо координированных ацетиленовых лиганда; примерами могут служить соед. Mo и W общей ф-лы $[ML(RC{\equiv}CR)_3]$, где L = CO или CH_3CN, соед. Ni и Pd – $[M_4(CO)_4(CF_3C{\equiv}CCF_3)_3]$.

Координация с металлом стабилизирует ацетиленовые соед., не способные существовать в своб. состоянии, напр.



I

II



III

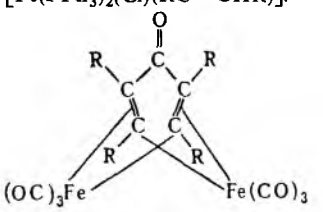
циклические с малым размером цикла и дегидробензол. Получены комплексы Pt и Pd состава $[M(PPh_3)_2(ac)]$, где ac – циклогексин или циклогептин, а также комплексы Nb и Ta с дегидробензолом и др.

Комплексы Cu(I), Ag(I) и Au(I) легко диссоциируют на исходные компоненты, комплексы Pt(II) разлагаются лишь при высокой т-ре. Из А. к. п. м. второго типа наиб. прочны $[Pt(R_3E)_2(RC{\equiv}CR)]$, где E = P, As, а также $[Co_2(CO)_6(RC{\equiv}CR)]$ и $[(C_5H_5Ni)_2(RC{\equiv}CR)]$; устойчивость их повышается с возрастанием электроноакцепторного характера заместителей в ацетиленовом лиганде.

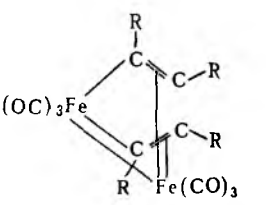
Ацетиленовые комплексы способны к разл. превращениям. Напр., комплексы Cu(I) с ацетиленом и его монозамещенными под действием водного р-ра NH_3 или воды превращ. в ацетилениды $RC{\equiv}CCu$; комплексы Pt(0) с нек-рыми дизамещенными ацетиленами в результате окислит. присоединения образуют ацетиленниды:

$$[Pt(PPh_3)_2(XC{\equiv}CY)] \xrightarrow{h\nu} [Pt(PPh_3)_2(X)(C{\equiv}CY)],$$ где X = Y = CN или X = Cl и Y = Ph.

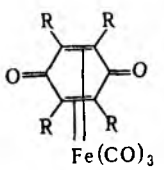
Ацетиленовые комплексы Pt(0) и ряда др. металлов присоединяют в мягких условиях молекулу к-ты, в частности HCl; при этом образуются винильные производные, напр. $[Pt(PPh_3)_2(Cl)(RC{=}CHR)]$.



IV



V



VI

Наиб. характерна для координиров. ацетиленов циклоолигомеризация, приводящая к возникновению новых связей C—C. Участие атома металла и координированных с металлом лигандов (в т. ч. карбонильных) приводит к образованию циклов с σ-связями M—C, соединений ряда циклопентадиенона, хинона и др. Образующиеся продукты выделяются в своб. состоянии либо сохраняют связь с металлом. Так, при действии ацетиленов, а также при нагр. из комплексов $[Fe_2(CO)_6(RC{\equiv}CR)]$ получены железоорг. соединения ф-л IV–VI и своб. хиноны.

Общий метод синтеза А. к. п. м. основан на замещении ацетиленом разл. лигандов, напр.:

$$K[PtCl_3(C_2H_4)] + RC{\equiv}CR \rightarrow K[PtCl_3(RC{\equiv}CR)]$$

$$[Co_2(CO)_8] + RC{\equiv}CR \rightarrow [Co_2(CO)_6(RC{\equiv}CR)]$$

$$[M(PPh_3)_4] + RC{\equiv}CR \rightarrow [M(PPh_3)_2(RC{\equiv}CR)],$$

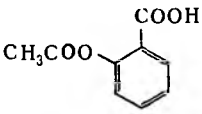
где M = Pt, Pd. Комплексы Cu(I), Ag(I) и Au(I) получают взаимод. ацетиленов с солями металлов, напр.: $CuCl + C_2H_2 \xrightarrow{H^+} C_2H_2(CuCl)_n$. Др. методы синтеза – присоединение ацетиленов к координационно-ненасыщенным соед., напр. $[Pt(PPh_3)_2]$, $[(C_5H_5)_2V]$, с образованием соотв. $[Pt(PPh_3)_2(RC{\equiv}CR)]$, $[(C_5H_5)_2V(RC{\equiv}CR)]$; восстановление соед. металлов в высшей степени окисления в присут. ацетиленов: $[цис\text{-}PtCl_2(PPh_3)_2] + N_2H_4 + RC{\equiv}CR \rightarrow [Pt(PPh_3)_2(RC{\equiv}CR)]$; взаимод. ацетиленов с атомами металлов. Так, при р-ции $CF_3C{\equiv}CCF_3$ с атомами Pd и Ni при −196 °C с послед. обработкой CO образуются комплексы $[M_4(CO)_4(CF_3C{\equiv}CCF_3)_3]$.

Ацетиленовые комплексы – промежут. продукты при превращ. ацетиленов с участием соед. переходных металлов. О σ-комплексах переходных металлов с ацетиленами (ацетиленидах) см. *Комплексы переходных металлов с σ-связью металл – углерод.*

Лит.: Юрьева Л. П., в кн.: Методы элементоорганической химии. Типы металлоорганических соединений переходных металлов, под ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова, кн. 1, М., 1975, с. 384–514 *Л. П. Юрьева*

АЦЕТИЛЕ́НОВЫЕ УГЛЕВОДОРО́ДЫ, см. *Ацетилен.*

АЦЕТИЛСАЛИЦИ́ЛОВАЯ КИСЛОТА́ (аспирин, ацесал, ацетофен, ацилпирин), мол. м. 180,2; бесцв. кристаллы; т. пл. 141–144 °C; хорошо раств. в р-рах щелочей, мало – в воде (1 : 300), этаноле (1 : 7), хлороформе (1 : 17), диэтиловом эфире (1 : 20). Получают ацетилированием салициловой к-ты уксусным ангидридом. А. к. – противовоспалит.



ср-во, обладает анальгетич. и жаропонижающими св-вами. Применяется для лечения ревматич. и др. воспалит. заболеваний. Быстро всасывается из желудочно-кишечного тракта; интенсивно (до 97%) связывается белками сыворотки крови; выводится в осн. с мочой. *Г. Я. Шварц*

АЦЕТИЛ-CoA-СИНТЕТА́ЗА [ацетат : CoA лигаза (образующая АМФ)], фермент класса лигаз, катализирующий двустадийный синтез ацетилкофермента А $[CH_3C(O){\sim}SCoA]$ из уксусной кислоты и кофермента А (HSCoA):

$$A. + CH_3COOH + АТФ \rightleftarrows [CH_3C(O)—АМФ]\cdot A. + ПФ$$

$$[CH_3C(O)-АМФ]\cdot A. + HSCoA \rightleftarrows CH_3C(O){\sim}SCoA + АМФ + A.,$$

где АТФ и АМФ – соотв. аденозинтри- и аденозинмонофосфаты, ПФ – пирофосфорная к-та; знак ~ обозначает макроэргич. связь. Константа равновесия р-ции ок. 1. Со значительно меньшей скоростью фермент катализирует образование акрилонл- и пропионилкофермента А. Фермент активируется ионами Mg^{2+}, Mn^{2+}, K^+, Rb^+ и NH_4^+, ингибируется ионами Na^+ и Li^+. Мол. масса А. 32 тыс. Значения pH, при к-рых проявляется оптим. каталитич. активность, различны для ферментов из неодинаковых источников; в нек-рых случаях фермент из одного источника катализирует первую и вторую стадии р-ции с макс. скоростью при разл. pH. А. содержится в животных и растит. тканях, бактериях. Она играет важную роль во мн. метаболич. процессах, связанных с ацетилированием, напр. в биосинтезе жирных к-т и ацетилхолина.

Лит. Шаркова Е. В., «Успехи биологической химии», 1968, т. 9, с. 245–52, Уайт А. [и др.], Основы биохимии, пер. с англ., т. 1, М., 1981, с. 400, Spector L. B., Covalent catalysis by enzymes, N. Y., 1982 *Л. Н. Матвеева*

АЦЕТИЛХЛОРИ́Д CH_3COCl, мол. м. 78,50; бесцв. жидкость с резким запахом, дымящая на воздухе; т. пл. −112,86 °C, т. кип. 51,8 °C; d_4^{20} 1,1051, n_D^{20} 1,38708; γ 26,7 и 21,9 мН/м при 14,8 и 46,2 °C соотв.; $\Delta H^0_{исп}$ 364,59 Дж/г (323,4 K); энергия диссоциации связи C—Cl 320,9 кДж. Раств. в бензоле, толуоле, хлороформе, эфире, ацетоне, CS_2. Легко гидролизуется водой до CH_3COOH и HCl. С первичными и вторичными спиртами образует сложные эфиры – ацетаты CH_3COOR, с третичными – алкилгалогениды $CH_3COCl + R_3COH \rightarrow R_3CCl + CH_3COOH$, с формальдегидом в присут. $ZnCl_2$ – хлорметилацетат

CH_3COOCH_2Cl, с безводным NH_3 или с его конц водными р-рами – ацетамид, с CH_3COONa – уксусный ангидрид Ацетилирует первичные и вторичные амины, напр $CH_3COCl + RNH_2 \rightarrow CH_3CONHR + HCl$

В пром-сти А получают взаимод CH_3COOH с хлорндами фосфора, р цией CH_3COONa с SO_2 и Cl_2 Может быть получен также взаимод уксусного ангидрида с HCl при 85–90 °С (этот метод используется для получення А in situ при хлорировании CH_3COOH, где А служит катализатором), р цией CH_3COOH с хлористым сульфурилом или фосгеном А – ацетилирующий агент (особенно эффективен в условиях р-цин Фриделя – Крафтса) в пронз-ве красителей, лек в-в и др

Ннж КПВ 5%, т всп 4 °С, т самовоспл. 390 °С Раздражает кожу и слнзистые оболочкн дыхат путей и глаз, ПДК 0,1 мг/м^3

АЦЕТИЛХОЛИН [гидроксид (2-ацетоксиэтил)трнметиламмония] $CH_3COOCH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3OH^-$, мол м 163,17, бесцв крнсталлы, хорошо раств. в воде, этаноле, хлороформе, не раств в днэтиловом эфнре А – хим передатчик нервного возбуждения в холинергич сннапсах Синтезнруется в органнзме из холина н CH_3COOH прн участин холинацетнлтрансферазы

Хлорид А $CH_3COOCH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3Cl^-$, мол м 181,67, бесцв крнсталлы со слабым запахом, т пл ок 150 °С, хорошо раств. в воде, этаноле, хлороформе, пропиленгликоле, не раств в диэтиловом эфире, очень гнгроскопичен Получают взаимод этиленоксида н триэтнламина с послед обработкой смесн хлористым водородом н ацетилированием образовавшегося холинхлорнда уксусным ангидридом Хлорид А применялся как лек ср-во, но из-за того, что в организме он быстро гндролнзуется под действием *ацетилхолинэстеразы* н поэтому оказывает только кратковременное действне, заменен др препаратами (см *Холиномиметические средства*) Используется в фармакологич и физиол. исследованиях для изучения ф-ций холинергич структур, оценкн действия холиномиметич, холинолитнч, антихолинэстеразных и др препаратов *Г Я Шварц*

АЦЕТИЛХОЛИНЭСТЕРАЗА (ацетилхолин – ацетнлгидролаза), фермент класса гидролаз, катализирующий гидролиз *ацетилхолина*, а также др эфиров холина, напр

$$[CH_3COOCH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3]OH^- + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3COOH + [HOCH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3]OH^-$$

Скорость гидролиза гомологов ацетнлхолина мало зависнт от длины спиртовой части молекулы, но заметно уменьшается с увеличением ее ацильной части При катализе отрицательно заряженный анионный участок каталитнч центра фермента взаимод. с аммонийной группировкой ацетилхолина, а затем в находящемся рядом т наз эстеразном участке происходит расщепление сложноэфирной связи

А – гликопротеин в к-ром углеводная часть молекулы составляет ок 8% по массе Фермент из электрич угря, электрич ската и из бычьих эритроцитов состоит из 4 субъединиц, попарно связанных дисульфиднымн связями Каждая субъединица (мол м 70–80 тыс) имеет один активный центр, в к-ром существ роль играют остатки серина, гистидина, аспарагиновой и глутаминовой к-т А может существовать также в «асимметрич форме», состоящей из 12 субъединиц (мол м 24 тыс) ассоциированных в тройную спираль Оптим каталитич активность А наблюдается при pH 7 5–8,5, p*I* 5,45

А присутствует в центр нервной системе (преим в области постсинаптич мембран), в эритроцитах, электрич органах рыб, в также в змеином яде В случае инактивации А происходит чрезмерное накоплеиие в нервной клетке ацетилхолина что приводит к блокированию передачи нервных импульсов Поэтому в-ва, способные угнетать активность А, обладают высокой токсичностью К ним относятся нек-рые фосфорорг соед (напр, диизопропилфторфосфат, зарин), производные сульфоновой к-ты (напр $C_6H_5CH_2SO_2F$), карбаматы (напр, эзерин) и четвертичные аммониевые основання Первые три класса в-в блокируют эстеразную, а последний – анионную часть каталитич центра Ингибированная А может восстановнть свою активность с помощью разл реактнваторов, напр 2-пирндинальдоксимметиодида

Лит Диксон М Уэбб Э Ферменты пер. с англ., т 1 М 1982, с 363–64 Rosenberry T L «Advances in Enzimology» 1975 v 43 p 103 218 Mays C, Rosenberry T L. «Biochemistry», 1981 v 20 № 10 p 2810 17
Л Я Бессмертная

АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА, см *Целлюлозы ацетаты*

АЦЕТОН (от лат acetum – уксус) (2-пропанон, диметилкетон) CH_3COCH_3, мол м 58,079, летучая бесцв жидкость с характерным запахом, т пл $-94,6$ °С, т кнп 56,1 °С, d_4^{20} 0,7920, n_D^{20} 1,3588, η 0,36 мПа с (10 °С), 0,30 мПа с (30 С), γ 0,0237 Н/м (20 °С), $t_{крнт}$ 235,5 °С, $p_{крит}$ 4,75 МПа, C_p^0 749,3 Дж/(кмоль К), $\Delta H^0_{нсп}$ 29,1 кДж/моль (56,1 °С), $\Delta H^0_{стор}$ -1787 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ $-216,5$ кДж/моль (газ, 25°С) и -248 кДж/моль (жидкость) Смешивается с водой н орг р-рителями, напр эфнром, метанолом, этанолом, сложными эфирами

А обладает всеми хим св-вамн, характерными для алифатич *кетонов* Образует крнсталлнч соед с гидросульфитами щелочных металлов, напр с $NaHSO_3$ – $(CH_3)_2C(OH)SO_3Na$ Только сильные окислители, напр щелочной р-р $KMnO_4$ и хромовая к-та, окисляют А до уксусной и муравьиной к-т и далее – до CO_2 и воды Каталнтическн восстанавливается до изопропанола, амальгамами Mg нли Zn, а также Zn с CH_3COOH – до пинакона $(CH_3)_2C(OH)C(OH)(CH_3)_2$ Атомы водорода легко замещаются прн галогеннрованни, нитрозировании и т п Действием хлора и щелочн А превращ. в хлороформ, к-рый взанмод с А с образованнем хлорэтона $(CH_3)_2C(OH)CCl_3$, применяемого как антисептик А окисляет вторичные спирты в прнсут алкоголятов Al до кетонов (р-цня Оппенауэра)

$$(CH_3)_2CO + RR'CHOH \rightarrow (CH_3)_2CHOH + RR'CO$$

Вступает в альдольную конденсацию с образованнем диацетонового спирта $(CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3$, а также в кротоновую конденсацню с образованнем окиси мезитила $(CH_3)_2C{=}CHCOCH_3$, форона $(CH_3)_2C{=}CHCOCH{=}C(CH_3)_2$ и мезитнлена В присут сильной мннер к-ты А алкилирует фенол с образованнем дифенилолпропана (бисфенола А) $(HOC_6H_4)_2C(CH_3)_2$, прнсоединяет цианид-ион с образованием ацетонциангидрина $(CH_3)_2C(OH)CN$ При пнролизе (700 °С) А образуются кетен $CH_2{=}C{=}O$ и метан

В пром-сти А получают преим т наз кумольным способом одновременно с фенолом из бензола и пропилена через изопропилбензол (кумол) по схеме

$$C_6H_6 + CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{H^+}$$
$$\rightarrow C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow[130\ C\ pH8\,5\ 10\,5]{O_2}$$
$$\rightarrow C_6H_5C(CH_3)_2OOH \xrightarrow[\sim 60°C]{H^+} C_6H_5OH + (CH_3)_2CO$$

В ряде других пром способов синтеза А исходят из изопропанола

1 Окисление в паровой фазе (кат металлич Cu, Ag, Ni или Pt)

$$(CH_3)_2CHOH + {}^1/_2O_2 \xrightarrow{450\ 650\ C} (CH_3)_2CO +$$
$$+ H_2O + 180\ кДж$$

Высокий выход А (ок 90%) достигается при использовании Ag осажденного на пемзе или серебряной сетки

2 Автокаталитич окисление в жидкой фазе при 90–140 °С и 0,2–0,3 МПа

$$(CH_3)_2CHOH + O_2 \rightarrow (CH_3)_2CO + H_2O_2$$

Выход А. 95% от теоретического, H_2O_2 87%.

3. Дегидрирование в паровой фазе в присут. ZnO, осажденной на пемзе:

$$(CH_3)_2CHOH \xrightarrow{380°C} (CH_3)_2CO + H_2 - 69{,}9\ кДж$$

Степень превращ. изопропанола в А. при 225°С составляет 84% при 380°С – 98%, при 525°С – 100%. Выход А. около 90%.

Новый пром. способ получения А.–прямое окисление пропилена в жидкой фазе в присут. $PdCl_2$ в среде водного р-ра солей Pd, Fe или Cu при 50–120°С и 5–10 МПа:

$$CH_3CH{=}CH_2 + PdCl_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2CO + Pd + 2HCl,$$

$$Pd + 2HCl + {}^1/_2O_2 \rightarrow PdCl_2 + H_2O$$

Выход А. 90%. Нек-рое значение сохранил способ получения А. брожением крахмала под влиянием бактерий Bacyllus acetobutylicus, превращающих крахмал в А. и бутанол (т. наз. ацетоновое брожение). Известны и др. способы получения:

$$2CH{\equiv}CH + 3H_2O \xrightarrow[\text{Оксиды Zn и Fe}]{460\ C} (CH_3)_2CO + CO_2 + 2H_2$$

$$2CH_3COOH \xrightarrow[\text{Соед Ce}]{400°C} (CH_3)_2CO + CO_2 + H_2O$$

$$2C_2H_5OH + H_2O \xrightarrow[\text{Оксиды Fe, Cr, Cu + CaCO}_3]{400–425°C} (CH_3)_2CO + CO_2 + 4H_2$$

Старый пром. метод получения А.–сухая перегонка $(CH_3COO)_2Ca$–потерял значение.

Для качеств. определения А. используют цветные р-ции, напр. с динитробензолом, нитропруссидом Na (реактив Легаля); для идентификации–кристаллич. производные А., напр. семикарбазон (т. пл. 187°С). Количественно А. определяют: 1) оксимированием:

$$(CH_3)_2CO + NH_2OH \cdot HCl \rightarrow (CH_3)_2C{=}NOH + HCl + H_2O$$

образующийся HCl титруют щелочью; 2) титрованием р-ром $KMnO_4$ в щелочной среде (при этом А. окисляется до CO_2 и H_2O).

А.–широко применяемый р-ритель орг. в-в, в первую очередь нитратов и ацетатов целлюлозы; благодаря сравнительно малой токсичности он используется также в пищ. и фармацевтич. пром-сти; А. служит также сырьем для синтеза уксусного ангидрида, кетена, диацетонового спирта, окиси мезитила, метилизобутилкетона, метилметакрилата, дифенилолпропана, изофорона и многих др. соединений. Мировое произ-во А. ок. 3 млн. т/год (1980).

Для А. т. всп. –20°С, т. самовоспл. 500°С; КПВ 2,15–13,00%. А. при вдыхании накапливается в организме. Т. к. выводится из организма медленно, возможны хронич. отравления. ПДК 200 мг/м³.

Лит Кружалов Б. Д., Голованенко Б. И., Совместное получение фенола и ацетона, М., 1963, Теддер Дж., Нехватал А., Джубб А., Промышленная органическая химия, пер. с англ., М., 1977, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 1, N. Y., 1978, p. 179–91

Ю. Н. Юрьев.

АЦЕТОНИТРИ́Л (этаннитрил, метилцианид, нитрил уксусной к-ты) CH_3CN, мол. м. 41,05; бесцв. жидкость со слабым эфирным запахом; т. затв. –45,72°С, т. кип. 81,6°С; d_4^{20} 0,7857, n_D^{20} 1,3441; η 0,35 мПа·с (20°С); γ 23,9 мН/м (20°С); ур-ние температурной зависимости давления пара в интервале от –41 до 23°С: $\lg p$ (мм рт.ст.) = 8,151 – 1838/T (К); μ $10{,}675 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; ε 38,8 (20°С); $p_{крит}$ 4,927 МПа, $t_{крит}$ 274,7°С; C_p (жидкость) 2,259 кДж/(кг·К); C_p (газ) 1,273 кДж/(кг·К); $\Delta H^0_{обр}$ –79,9 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 8,95 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 29,8 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ –1,27 МДж/моль; $\Delta S°$ 247,3 Дж/(моль·К). Смешивается с водой, этанолом, эфиром, ацетоном, CCl_4 и др. орг. р-рителями; растворяет масла, лакн, жиры, эфиры целлюлозы, мн. синтетич. полимеры и неорг. соли; образует азеотропные смеси с водой (т. кип. 76,5°С; 83,7% А.), бензолом (73,0°С; 34% А.), CCl_4 (65°С; 17% А.), этанолом (72,5°С; 44% А.), этилацетатом (74,8°С; 23% А.), мн. алифатич. углеводородами.

По хим. св-вам А.–типичный *нитрил.*

В пром-сти А. получают аммонолизом уксусной к-ты при 300–450°С (кат.–Al_2O_3, SiO_2 и др.), используя небольшой избыток NH_3. Выход 90–95%. Значит. кол-во А. получают как побочный продукт в произ-ве акрилонитрила окислит. аммонолизом пропилена. А. может быть также получен аммонолизом алифатич. углеводородов в присут. оксидов Co, Mo и др. В лаборатории А. удобно получать дегидратацией ацетамида действием P_2O_5.

А.–экстрагент для выделения бутадиена из смеси с др. углеводородами C_4, жирных к-т из растит. масел и животных жиров; азеотропный агент для выделения толуола из нефтяных дистиллятов; сырье в произ-ве лек. препаратов; р-ритель.

Токсичен, всасывается через неповрежденную кожу, опасен при попадании в глаза; ПДК 10 мг/м³, в воде водоемов–0,7 мг/л; $ЛД_{50}$ 1670 мг/кг (мыши, перорально). Горюч; т. всп. 6°С, т. самовоспл. >450°С; КПВ 4,1–16,0%, нижн. температурный предел воспламенения 3°С.

Лит.: Паушкин Я. М., Осипова Л. В., «Успехи химии», 1959, т. 28, в. 3, с. 237–64; Зильберман Е. Н., Реакции нитрилов, М., 1972; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 15, N. Y., 1981.

С. К. Смирнов.

АЦЕТОНОРАСТВОРИ́МЫЕ КРАСИ́ТЕЛИ, синтетич. краснтелн, хорошо р-римые в полярных орг. р-рителях, в т. ч. в ацетоне. Дают высокопрочные окраски. Представляют собой комплексы анионного типа Co или Cr с моноазокрасителями при соотношении металл : краситель = 1 : 2. Их выпускают в виде солей NH_4^+, Na или алифатич. аминов. Тип катнона, а также длина и характер алифатич. цепи амина определяют избирательную р-римость красителей.

Комплексы с Cr дают недостаточно яркие окраски. Яркие окраски (от алого до рубинового) получаются, если в молекуле А. к. катионом является основной краситель, напр. из группы родаминов. К А. к. относят также нек-рые сульфамидные производные фталоцианина Cu и антрахиноновых красителей, напр. 1,4-диариламиноантрахиноны, содержащие в арильных остатках N-алкилсульфамидные группы (голубые, синие и зеленые красители).

Порошкообразные А. к. применяют: для крашения в массе хим. волокон (напр., ацетатных, поливинилхлоридных), формуемых из ацетоновых р-ров, а также пластмасс на основе полимеров и сополимеров винилхлорида, феноло-формальд., полиэфирных и эпоксидных смол; в произ-ве цветных нитролаков (цапонлаков), используемых в полиграфич., мебельной, кожевенной и др. отраслях пром-сти. Зарубежные фирменные названия–неоцапоны (ФРГ), оразоли (Швейцария), метазолы (Великобритания) и др.

Жидкие А. к., представляющие собой р-ры красителей в смесях орг. р-рителей (напр., этилцеллозольва с этилцеллозольвацетатом и ДМФА), применяют для поверхностного крашения и отделки натуральной кожи. Зарубежные фирменные названия–эйкозоляры (ФРГ), иргадермы и релказоли (Швейцария) и др.

А. к. в виде тонкодисперсных порошков под назв. «дисперсные МП» (см. *Дисперсные красители*) применяют для крашения полиамидных волокон и меха.

Б. Р. Фейгельсон.

АЦЕТОНЦИАНГИДРИ́Н (α-гидроксинзобутиронитрил, нитрил α-гидроксиизомасляной к-ты) $(CH_3)_2C(OH)CN$, мол. м. 85,11; бесцв. жидкость; т. затв. –19°С, т. кип. 81°С/15 мм рт.ст., т. разл. 120°С; d_4^{20} 0,930, n_D^{20} 1,3992; ур-

ние температурной зависимости давления пара в интервале 50–110 °С: $\lg p$ (мм рт. ст.) = 9,8457 – 3054,3/T(K); μ $10{,}575 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (бензол); C_p (жидкость) 145,3 Дж/(моль·К); $\Delta H_{исп}$ 47,5 кДж/моль. Легко раств. в воде, спирте, эфире и др. орг. р-рителях, плохо – в петролейном эфире и CS_2.

А. обладает хим. св-вами, характерными для гидроксинитрилов, напр. гидролизуется водными р-рами HCl или H_2SO_4 до α-гидроксиизомасляной к-ты $(CH_3)_2C(OH)COOH$ или ее амида; при действии галогенидов Р образует галогензамещенные изобутиронитрилы, при действии NH_3 – α-аминоизобутиронитрил $(CH_3)_2C(NH_2)CN$; в присут. кислотных катализаторов ацетилируется уксусным ангидридом. Под действием конц. H_2SO_4 от А. отщепляется вода и образуется метакриловая к-та $CH_2{=}C(CH_3)COOH$, при обработке P_2O_5 или $SOCl_2$ – метакрилонитрил $CH_2{=}C(CH_3)CN$.

В пром-сти А. получают взаимод. ацетона, к-рый берут в избытке, с HCN в присут. водных р-ров NaOH, KOH или Na_2CO_3 при т-ре не выше 30 °С, обычно по непрерывной схеме. Р-ция экзотермична (35,2 кДж/моль). Поскольку А. в щелочной среде легко отщепляет HCN, продукт-сырец подкисляют H_2SO_4 до pH 1–2, отделяют от солей и подвергают ректификации. А. стабилизируют небольшим колвом H_2SO_4; выход 90–95%. В лаборатории А. получают добавлением 35–40%-ной H_2SO_4 к водному р-ру ацетона и NaCN при 10–20 °С или по р-ции:

$$(CH_3)_2C(OH)SO_3Na + NaCN \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_2C(OH)CN + Na_2SO_3$$

А. – сырье в произ-ве метакриламида, метакриловой к-ты, метилметакрилата, метакрилонитрила, азо-*бис*-изобутиронитрила. В лаб. орг. синтезе – источник HCN для получения циангидринов и для *гидроцианирования*.

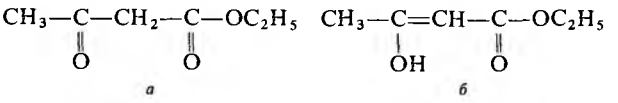
А. – ферментный яд, поражающий дыхат. центры (по действию сходен с цианидами), легко всасывается через неповрежденную кожу; ПДК 0,9 мг/м³, в воде – 0,001 мг/л; $ЛД_{50}$ 30 мг/кг (мыши, перорально). Т. всп. 76 °С, т. воспл. 78 °С, т. самовоспл. 544 °С; КПВ 2,2–12%; температурные пределы воспламенения 38–84 °С.

Мировое производство А. превышает 500 тыс. т/год (1982).

Лит Бобков С С, Смирнов С К, Синильная кислота, М, 1970, Зильберман Е Н, Реакции нитрилов, М, 1972, Migrdichian V, The chemistry of organic cyanogen compounds, N Y, 1947, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 15, N Y, 1981

С К Смирнов

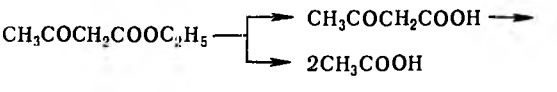
АЦЕТОУКСУСНЫЙ ЭФИР (этиловый эфир ацетоуксусной к-ты, этилацетоацетат), мол. м. 118,14; бесцв. жидкость; т. пл. –45 °С, т. кип. 180,8 °С (с разл.), 100 °С/80 мм рт. ст., 71 °С/12,5 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,0284, n_D^{20} 1,4198; раств. в воде (14,3% при 16,5 °С), этаноле, эфире. Существует в двух таутомерных формах – кетонной (*а*) и енольной (*б*):



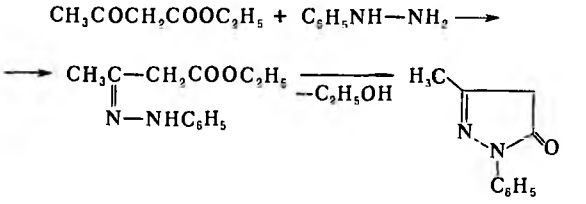
а *б*

Енольная форма стабилизируется за счет сопряжения двойной углерод-углеродной связи с карбонильной группой и образования внутримолекулярной водородной связи между гидроксилом и карбонилом. Кетонную форму можно выделить вымораживанием, енольную – фракционной перегонкой в кварцевой посуде в вакууме; для них т. пл. соотв – 39 и – 44 °С, d_4^{20} 1,0368 и 1,0119, n_D^{20} 1,4425 и 1,4480. Соотношение таутомеров зависит от природы р-рителя, материала сосуда, т-ры, напр. в А э при комнатной т-ре содержится 7,5% енола, при 18 °С в р-рах А э. в воде, этаноле, эфире и циклогексане – соотв. 0,4, 12, 27,1 и 46,4%. Чистые таутомерные формы сохраняются в кварцевой посуде при – 80 °С.

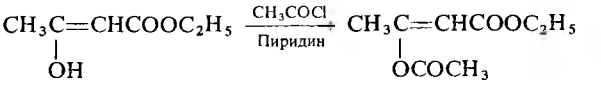
Под действием разб. р-ров к-т или щелочей А. э. подвергается расщеплению с образованием ацетона (т. н. кетонное расщепление), под действием конц. р-ров щелочей – с образованием уксусной к-ты (кислотное расщепление):



Как кетон А. э. восстанавливается H_2 in situ до этил-β-гидроксибутирата; присоединяет, напр., HCN, $NaHSO_3$ с образованием соотв. циангидрина и гидросульфитного производного. Р-ция с фенилгидразином сопровождается циклизацией фенилгидразона А. э.:



Как енол А. э. мгновенно обесцвечивает р-р Br_2 (р-ция служит для количеств. определения енола), с $FeCl_3$ образует комплекс красно-фиолетового цвета, с PCl_5 – β-хлоркротоновый эфир $CH_3CCl{=}CHCOOC_2H_5$. Ацетилируется хлорангидридами к-т:



При действии на А э. металлич. Na или алкоголятов Na в спиртовом р-ре получается натрийацетоуксусный эфир $CH_3C(ONa){=}CHCOOC_2H_5$, широко используемый в р-циях с алкилгалогенидами, приводящих к образованию алкил- и диалкилацетоуксусных эфиров – соответственно $CH_3COCH(R)COOC_2H_5$ и $CH_3COC(RR')COOC_2H_5$. Кетонное и кислотное расщепление последних происходит так же, как и А. э. Напр., при кетонном расщеплении метилацетоуксусного эфира получается метилэтилкетон, при кислотном – уксусная и пропионовая к-ты. В зависимости от характера реагента, природы р-рителя и условий из натрийацетоуксусного эфира могут получаться как С-, так и О-производные А. э.

Атомы Н метиленовой группы А. э. очень подвижны, благодаря чему он реагирует, напр., с альдегидами:

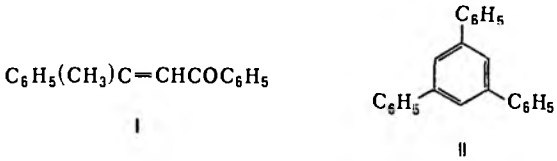
$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 + RCHO \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3COCCOOC_2H_5 + H_2O$$

$$\quad\quad\quad

АЦЕТОФЕНО́Н (метилфенилкетон) $C_6H_5COCH_3$, мол. м. 120,4; бесцв. маслянистая жидкость с сильным запахом черемухи; т. пл. 19,7 °С (существенно зависит от содержания в А. воды), т. кип. 202,0 °С; d_4^{20} 1,0281, n_D^{20} 1,5342; η 1,67 мПа·с (25 °С), 1,24 мПа·с (50 °С); $\Delta H^0_{исп}$ 38,9 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 16,7 кДж/моль; р-римость в воде 0,55% по массе (20 °С), р-римость воды в А. 1,65%; хорошо раств. в этаноле, эфире, ацетоне, хлороформе, бензоле.

А. обладает всеми хим. св-вами, характерными для жирноароматич. *кетонов*. Атомы водорода метильной группы достаточно подвижны. Так, при хлорировании А. образуется α-хлорацетофенон $ClCH_2COC_6H_5$; продукты кротоновой конденсации – дипнон (формула I) и трифенилбензол (II).



I

II

В присут. $NaNH_2$ А. образует енолят $CH_2{=}C(ONa)C_6H_5$, к-рый ацилируется эфирами хлоругольной к-ты, превращаясь в эфиры $CH_2{=}C(C_6H_5)OCOOR$. А. способен к замещению в ароматич. ядре, напр. при нитровании дает *м*-нитроацетофенон. Не присоединяет $NaHSO_3$. Под действием $LiAlH_4$ или при гидрировании на меднохромовом катализаторе *восстанавливается* в α-фенилэтиловый спирт $C_6H_5CH(OH)CH_3$.

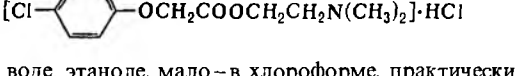
В пром-сти А. получают: по р-ции Фриделя – Крафтса из бензола и ацетилхлорида или уксусного ангидрида в присут. $AlCl_3$ или $FeCl_3$ (выход 85%); жидкофазным окислением этилбензола O_2 воздуха при 115–120 °С (кат. – бензоаты Co, Cu, Mn, Ni, Pb или Fe) с выходом 80%, основной побочный продукт (16%) – α-*фенилэтиловый* спирт.

А. и его замещенные, напр. *п*-метилацетофенон $CH_3COC_6H_4CH_3$ (т. пл. – 23 °С, т. кип. 227 °С; d_4^{20} 1,002, n_D^{20} 1,5335; запах мимозы), *п*-метоксиацетофенон $CH_3OC_6H_4COCH_3$ (т. пл. 39 °С, т. кип. 258 °С; d_4^{41} 1,082; запах цветов гелиотропа), – душистые в-ва в парфюмерии. А. обладает снотворным действием.

Лит. Кружалов Б. Д., Голованенко Б. И., Совместное получение фенола и ацетона, М., 1963, Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А., Начала органической химии, кн. 2, М., 1970, с. 148–59

Ю. Н. Юрьев.

АЦЕФЕ́Н (аналукс, мнеклофеноксат, гидрохлорид β-диметиламиноэтилового эфира *п*-хлорфеноксиуксусной к-ты), мол. м. 294,18; бесцв. кристаллы; т. пл. 156–158 °С; легко



раств. в воде, этаноле, мало – в хлороформе, практически не раств. в бензоле и диэтиловом эфире. В водных р-рах легко гидролизуется, особенно при нагревании. Получ. взаимод. хлорангидрида *п*-хлорфеноксиуксусной к-ты с диметиламиноэтанолом в хлороформе или дихлорэтане с послед. обработкой р-ром HCl в безводном этаноле. А. – ноотропный препарат, оказывает умеренное стимулирующее действие на центр. нервную систему. Применяется при астенич. состояниях, травматич. и сосудистых заболеваниях головного мозга, нарушениях мозгового кровообращения, неврозах, психозах позднего возраста.

Р. У. Островская

АЦИДИМЕ́ТРИЯ, см. *Кислотно-основное титрование*.

АЦИДОКО́МПЛЕКСЫ, комплексные соед., в к-рых лигандами служат только анионы к-т (т. наз. ацидогруппы), напр. $(NH_4)_3[ZrF_7]$, $K_3[Al(C_2O_4)_3]$, $K_3[Fe(CN)_6]$. А. чаще всего относятся к комплексам-электролитам анионного типа. В водных р-рах полностью диссоциируют на катионы и комплексные анионы. Для А. характерны внутрисферное замещение *одних ацидогрупп другими*, а также нейтральными лигандами или молекулами р-рителя, гидролиз (сольволиз), изомеризация, обмен внешнесферных катионов и др. р-ции. Получают А. взаимод. солей металлов в р-ре, обменными р-циями. Используют их для синтеза комплексных соед., при выделении и очистке переходных металлов и их соед., в электрохим. процессах.

Ю. Я. Харитонов

АЦИДО́ЛИЗ, обменная р-ция между сложным эфиром или ацеталем и карбоновой к-той в присут. каталитич. количеств минер. к-ты, напр.: $RCOOR' + R''COOH \rightarrow R''COOR' + RCOOH$. Различают а ц е т о л и з (взаимод. с уксусной к-той и ее ангидридом), ф о р м о л и з (с муравьиной к-той) и др.

АЦИКЛИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, то же, что *алифатические соединения*.

АЦИЛИ́РОВАНИЕ, введение ацильной группы (ацила) RCO в молекулу орг. соед. путем замещения атома Н. В широком смысле А. называют замещение любого атома или группы атомов на ацильную группу. В зависимости от того, к какому атому присоединяется ацил, различают N-А., O-А., S-А. и C-А. Р-ция, при к-рой вводится формильная группа (HCO), наз. формилированием, ацетильная (CH_3CO) – *ацетилированием*, *бензоильная* (C_6H_5CO) – бензоилированием.

Наиб. распространенные ацилирующие агенты – х л о р а н г и д р и д ы карбоновых к-т. Они легко ацилируют амины и их соли. Процесс проводят в воде, инертных р-рителях, пиридине (метод Айнхорна). В последнем случае хлорангидрид не добавляется к реакц. смеси, а получается непосредственно в ходе *р-ции из карбоновой к-ты* и тионилхлорида: $RCOOH \xrightarrow{SOCl_2} RCOCl \xrightarrow{R'NH_2} R'NHCHR$. А. спиртов и тиолов в пиридине проводят на холоду, фенолов – при нагревании. Ароматич., алициклич., ненасыщ. углеводороды, гетероциклы реагируют с *хлорангидридом* в присут. к-т Льюиса с образованием кетонов, напр.: $RCH{=}CH_2 + R'COCl \rightarrow RCH{=}CHCOR'$. Бензоилирование аминов, спиртов и тиолов ведут по Шоттену – Бауману в водно-щелочной среде (10%-ный р-р NaOH, р-ры $NaHCO_3$, Na_2CO_3), напр.:

$$RNH_2 + C_6H_5COCl \rightarrow C_6H_5CONHR$$

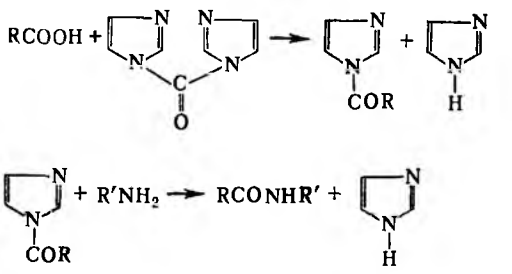
$$ROH + C_6H_5COCl \rightarrow C_6H_5COR$$

А н г и д р и д ы карбоновых к-т (чаще всего используют уксусный ангидрид) легко ацилируют амины в среде уксусной к-ты, эфире, бензоле, избытке уксусного ангидрида, реже – в пиридине: $(RCO)_2O + NHR'_2 \rightarrow RCONR'_2 + RCOOH$. А. спиртов протекает труднее и облегчается *при добавлении* ангидрида трифторуксусной к-ты вследствие образования *сильного ацилирующего агента* – смешаниого ангидрида $CF_3COOCOR$; для ускорения р-ции используют также смешанные ангидриды кремниевой и карбоновой к-т, напр. $(CH_3COO)_4Si$. С-А. ангидридами проводят по Фриделю – Крафтсу.

К а р б о н о в ы е к-ты применяют преим. для А. аминов. Первичные и вторичные амины ацилируются при сухой перегонке *аммониевых солей карбоновых* к-т или их нагревании в высококипящем р-рителе (нитробензоле, ксилоле) с удалением выделяющейся воды: $RCOOH \cdot HNR'_2 \xrightarrow{-H_2O} RCONR'_2$. В случае ароматич. аминов р-ция ускоряется в присут. $AlCl_3$, PCl_3, H_2SO_4. К-ты *ацилируют амины* практически количественно в присут. карбодиимидов, напр. N,N′-дициклогексилкарбодиимида (р-ция 1) или карбонилдиимидазола (р-ция 2), когда процесс идет через промежут. образование имидазолида к-ты:

$$R'NH_2 + RCOOH + C_6H_{11}N{=}C{=}NC_6H_{11} \rightarrow$$

$$\rightarrow R'CONHR + C_6H_{11}NHCONHC_6H_{11} + H_2O \quad (1)$$



(2)

Формилирование аминов происходит при их кипячении с муравьиной к-той или формамидом, напр.:

$RNH_2 + HCOOH \rightarrow RNHCHO + H_2O$

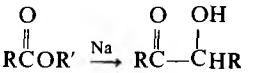
А. аминов кетенами идет по р-ции: $RNH_2 + CH_2{=}C{=}O \rightarrow RNHCOCH_3$.

Каталитич. действие при А. разл. классов соед. оказывают производные 4-аминопиридина. Так, бензоилирование *м*-хлоранилиина ускоряется в 10^6 раз при добавлении 4-диметиламинопиридина.

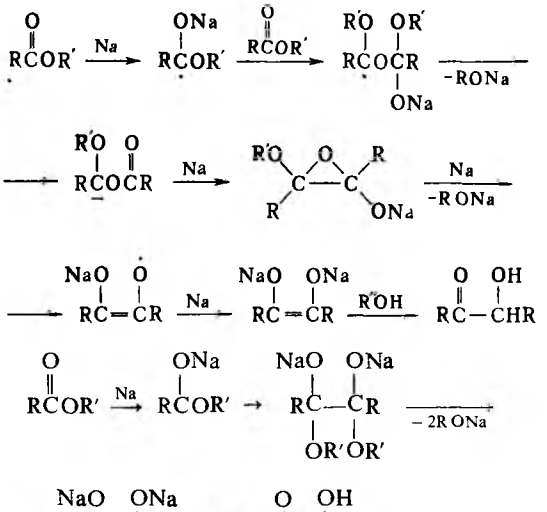
Лит Вейганд К, Хильгетаг Г, Методы эксперимента в органической химии, пер с нем, М, 1968, Гауптман З, Грефе Ю, Ремане Х, Органическая химия, пер с нем, М, 1979, Общая органическая химия, пер с англ, т 2, М, 1982, с 115–19

Г В Гришина

АЦИЛОИНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ, образование α-гидроксикетонов (ацилоинов) восстановлением эфиров алифатич. моно- или дикарбоиовых к-т, напр.:



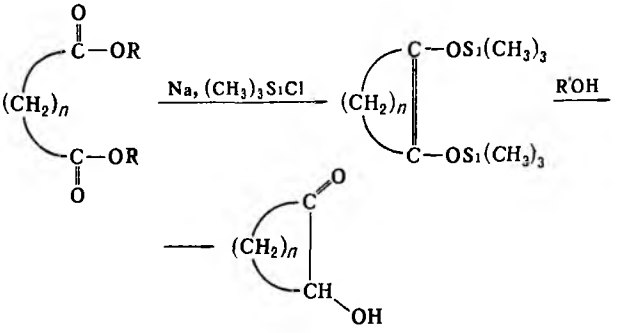
А.к. эфиров монокарбоновых к-т осуществляется двумя путями:



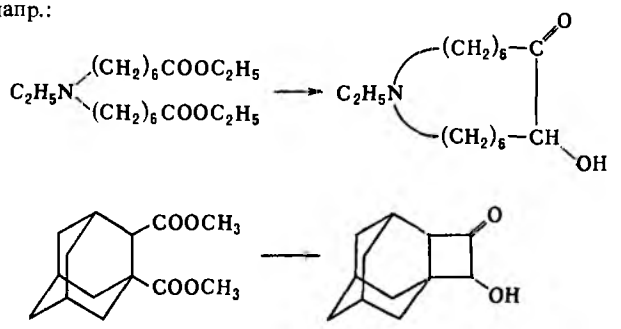
Сложный эфир нагревают с Na (мольное соотиошение 1 : 2) в бескислородной атмосфере в инертных р-рителях, напр. в бензоле, толуоле, ксилоле. Применение вместо Na жидкого сплава его с K позволяет проводить процесс при комнатной т-ре. Для повышеиия выхода ацилоинов в р-ции используют $(CH_3)_3SiCl$; образующиеся при этом *бис*-триметилсилиловые эфиры ендиолов легко выделяются и при взаимод. со спиртом образуют ацилоины. При осуществлении А.к. без $(CH_3)_3SiCl$ получаются побочные продукты – 1,2-дикетоны, кетоны, а также вещества, синтезирующиеся в результате конденсации Дикмана и Клайзена.

С помощью А.к. можно получать с хорошими выходами ациклич. ацилоины с R от CH_3 до $C_{22}H_{45}$. Р-ция с участием эфиров двух разных монокарбоновых к-т практически не осуществляется.

Из эфиров дикарбоновых к-т в условиях, при к-рых происходит А.к. монокарбоновых к-т, образуются циклич. ацилоины:



Таким путем можно получить ацилоины, содержащие в цикле от 4 до 42 атомов С. Эту же реакцию используют для синтеза макроциклических гетероциклических ацилоинов и ацилоинов с коидеисированными циклами, напр.:



В результате А.к. эфира дикарбоновой к-ты, содержащей 34 атома С, в присут. 34-членного циклоалкана удалось получить катенан.

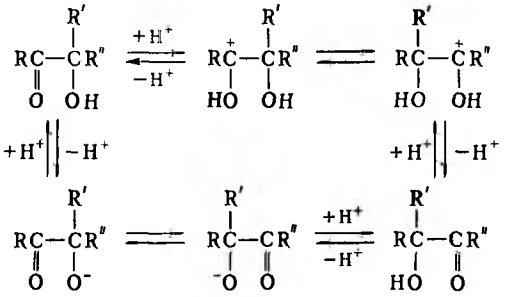
А.к. – промежут. р-ция при получении макроциклич. углеводородов, макроциклич. и ациклич. кетонов, α-дикетонов и диолов.

Лит Bloomfield J J [a o], в кн Organic reactions, v 23, N Y–L, 1976, p 259–403

Н П Гамбарян

АЦИЛОИНЫ (α-гидроксикетоны, α-оксикетоны, кетолы), содержат гидроксикетонную группировку —CH(OH)CO—, обычно связанную с одинаковыми радикалами. Простейший представитель – ацетоин (ацетилметилкарбинол, 3-гидрокси-2-бутанон) $CH_3CH(OH)COCH_3$; т. пл. 15 °C (для димера), т. кип. 148 °C; d_4^{15} 1,002, n_D^{20} 1,4178; раств. в воде и этаноле, плохо – в эфире; на воздухе постепенно окисляется в диацетил, обладающий запахом сливочного масла. Ацетоин содержится в винах; применяется как ароматизирующее в-во для маргарина и для получения ароматизирующих пищ. добавок и эссенций.

В А. сочетаются хим. св-ва спиртов и кетонов (см. *Оксиальдегиды и оксикетоны*). Окисление А. приводит к 1,2-дикетонам, восстановление – к кетонам или гликолям. Для несимметричных А. характерна перегруппировка под действием к-т или оснований:



Некоторые А. жирного ряда, напр. ацетоин, образуются в живых организмах, напр. в молочиокислых бактериях.

О синтезе А. см. *Ацилоиновая конденсация, Бензоиновая конденсация.*

Лит.: Органические реакции, пер. с англ., сб. 4, М., 1951, с. 215–28; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 673. *Л. И. Беленький.*

АЦИ́ЛЬНОЕ ЧИСЛО́, масса KOH (в г), необходимая для гидролиза 1 г соед., содержащего ацильную группу RCO,– сложного эфира, галогенангидрида, амида или анилида карбоновой к-ты. Характеризует кол-во ацильных групп. При определении А. ч. к анализируемому в-ву добавляют спиртовой р-р щелочи и нагревают; после завершения р-ции избыток щелочи оттитровывают 0,5 н. р-ром HCl. А. ч. $= 0{,}02805\ (V_2 - V_1)/a$, где V_2 и V_1 – объемы (в мл) р-ра HCl, пошедшие на титрование соотв. в холостом опыте и в опыте с пробой после гидролиза, a – навеска в-ва (в г).

Иногда из образующейся в результате омыления калиевой соли получают своб. к-ту с помощью ионообменной смолы в Н-форме. Кол-во к-ты устанавливают газохроматографически, титрованием р-ром щелочи или иодометрически. Последний способ основан на р-ции:

$$6RCOOH + 5KI + KIO_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow 6RCOOK + 3H_2O + 3I_2$$

Выделившийся иод оттитровывают р-ром $Na_2S_2O_3$. При этом вычисляют кол-во ацильных групп n (в %) по ф-ле:

$$n = VNE \cdot 100/a,$$

где V – объем (в мл) р-ра $Na_2S_2O_3$ нормальности N, E – хим. эквивалент соед., содержащего ацильную группу, a – навеска в-ва (в г). Описанные методы применяют для анализа в-в, не содержащих кроме ацильной др. функц. групп, реагирующих со щелочью.

Для производных гидроксикислот предварительно определяют необходимый для их нейтрализации объем щелочи, к-рый вычитают из общего объема щелочи, пошедшей на гидролиз. При гидролизе нерастворимых в воде соед. добавляют орг. р-рители, к-рые, однако, могут окисляться с образованием CH_3COOH, что приводит к неправильным результатам.

Известны методы гидролиза ацильных производных в разб. H_2SO_4, ее спиртовом р-ре, водном или спиртовом р-ре *п*-толуолсульфокислоты. Эти методы имеют ограниченное применение из-за возможного частичного окисления в-ва.

Лит.: Черонис Н. Д., Ма Т. С., Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа, М., 1978, с. 113–20. *Е. А. Бондаревская.*

АЦИ-НИТРОСОЕДИНЕ́НИЯ, см. *Нитросоединения.*

АЭРОЗО́ЛИ [от греч. aër – воздух и лат. sol(utio) – раствор], дисперсные системы с газовой дисперсионной средой и твердой или жидкой дисперсной фазой.

Классификация. По способу образования различают конденсационные и диспергационные А. Первые возникают в результате присоединения друг к другу молекул в-ва в пересыщ. паре (т. наз. гомог. нуклеация) или конденсации пара на присутствующих в нем ионах или мельчайших частицах др. в-ва – ядрах конденсации (гетерог. нуклеация). Конденсац. А. с жидкой дисперсной фазой наз. туманами, с твердой – дымами.

К конденсационным относятся и А., образующиеся при горении, хим. и фотохим. р-циях в газовой фазе, напр. при получении оксидов Si и Ti термич. гидролизом их хлоридов в пламени. Важнейший из таких А. – смог, возникающий в атмосфере в результате фотохим. р-ций между газообразными примесями под действием интенсивного солнечного освещения. Особенность конденсации продуктов хим. р-ций – возможность каталитич. действия конденсиров. частиц на превращ. исходных в-в. Конденсац. А. могут образоваться также вследствие испарения тел, в т. ч. в результате воздействия плазмы и лазерного излучения, с послед. конденсацией паров.

Диспергационные А. с твердыми частицами (пыли) образуются в атмосфере в прир. условиях, а также при измельчении твердых тел в шахтах, пересыпании порошков (муки, мела) и т. п. А. с жидкой дисперсной фазой (иногда их наз. спреями) возникают при распаде струй или пленок жидкости, напр. при распылении жидкого топлива в двигателях внутр. сгорания. Важные практич. случаи образования жидких А. – распыление жидкости под воздействием расположенного в ней источника акустич. колебаний, разрушение струй при воздействии поля электрич. потенциала.

Часто возникают смешанные А., состоящие из частиц разл. происхождения. Так, при взрывном разрушении твердых тел происходит, как правило, диспергирование в-ва и его испарение с послед. конденсацией паров и образованием А.

Основные характеристики. Дисперсионную среду характеризуют хим. составом, т-рой, давлением, степенью ионизации, параметрами внеш. физ. полей, полем скоростей течения, наличием турбулентности и ее параметрами, наличием и величиной градиентов т-ры и концентрации компонентов. Важнейшие параметры дисперсной фазы А. – объемная доля частиц φ_v и их массовая доля φ_m, число частиц в единице объема (счетная концентрация) n_p, средний размер частицы d_p и ее электрич. заряд. Параметры дисперсной фазы атм. А. при нормальных т-ре и давлении составляют: d_p $5 \cdot 10^{-8} - 10^{-2}$ см, n_p $1 - 10^{8}$ см$^{-3}$, φ_v $10^{-18} - 10^{-1}$, φ_m $10^{-19} - 10^{-33}$. В верх. слоях атмосферы $n_p = 10^5 - 10^{14}$ см$^{-3}$, φ_m $10^{-19} - 10^{-33}$. Наряду с усредненными величинами дисперсную фазу характеризуют распределением частиц по размерам и по величине электрич. заряда (последнее даже для монодисперсных А.). Если в-во дисперсной фазы радиоактивно, необходимо знать также уд. активность частиц.

Взаимод. между дисперсной фазой и дисперсионной средой определяется процессами переноса массы, энергии, импульса, электрич. заряда и др., а также явлениями на границе раздела фаз. Процессы переноса описываются ур-ниями, конечный вид к-рых зависит от числа Кнудсена $Kn = l_g/d_p$, где l_g – длина своб. пробега газовых молекул, d_p – диаметр частицы А. При $Kn \ll 1$ и, следовательно, $d_p \gg l_g$ дисперсионная среда может рассматриваться как сплошная; в этом случае говорят о коитинуальном режиме процессов переноса. Если $Kn \gg 1$, А. можно рассматривать как смесь двух газов, молекулы одного из к-рых – частицы А. – намного тяжелее молекул дисперсионной среды. В такой системе процессы переноса описываются с помощью ур-ний газокинетич. теории (т. наз. свободномолекулярный режим). Наконец, при $Kn \approx 1$ (диаметр частиц при атм. давл. 0,01–1,0 мкм) процессы переноса рассчитываются приближениями методами динамики разреженных газов (переходный режим). Точность ур-ний, описывающих процессы переноса в свободномолекулярном и континуальном режимах на границах указанного интервала размера частиц, определяющего значения Kn, составляет ок. 10%. На процессы переноса в А. влияет движение частиц относительно среды под действием внеш. сил или по инерции; оно

характеризуется числом Маха $Ma = u_p/u_g$, где u_p – скорость частиц относительно среды, u_g – скорость теплового движения молекул среды. При анализе характера переноса импульса вместо числа Маха часто используют число Рейнольдса $Re = 4Ma/Kn$.

Свойства. Важнейшие св-ва А.– способность частиц сохраняться во взвешенном состоянии, перемещаться преим. как единое целое и при столкновении прилипать друг к другу или к к.-л. пов-сти с вероятностью, равной единице. В покоящейся среде частицы А. поддерживаются во взвешенном состоянии в поле гравитации благодаря их собств. тепловому движению, энергия к-рого для частиц любой массы равна $^3/_2kT$, где k – постоянная Больцмана, T – абс. т-ра, и вследствие обмена энергией с молекулами среды. Распределение концентрации частиц по высоте обычно характеризуют параметром $H_p = kT/m_g g$ (перреновской высотой), где g – ускорение силы тяжести, m_g – масса частицы. Для достаточно малых частиц, когда H_p намного превосходит их линейный размер, энергии теплового движения достаточно для поддержания частиц во взвешенном состоянии даже в отсутствие дисперсионной среды. Если же размер частиц сравним с H_p или больше него, то для поддержания частиц во взвешенном состоянии необходима дополнит. энергия, получаемая при соударениях с молекулами среды. Соотношение между двумя этими видами энергии характеризуется числом Шмидта $Sc = d_p^2 n_g l_g$, где n_g – концентрация газовых молекул, l_g – длина их своб. пробега. При $Sc < 10^7$ существен лишь вклад собств. теплового движения частиц; при атм. давлении этому условию соответствуют частицы единичной плотности размером ~ 2 мкм. При $Sc > 10^5$ имеет значение лишь обмен энергией между частицами и средой. При $10^7 < Sc < 10^5$ оба вклада соизмеримы. В турбулентной среде частицам А. присущи две осн. формы движения – увлечение дисперсионной средой и смещение относительно нее. Поддержание частиц во взвешенном состоянии определяется их инерционностью и характеризуется т. наз. турбулентным числом Шмидта Sc_T, равным отношению коэффициентов турбулентной диффузии частиц D_{pT} и молекул среды D_T. Величина $\mu_p = Sc_T^{1/2}$ наз. степенью обтекания, $\mu_d = (1 - Sc_T)^{1/2}$ – степенью увлечения частиц. Способность частиц А. сохраняться во взвешенном состоянии без приложения возмущающего воздействия к дисперсионной среде отличает А. от псевдоожиженного (кипящего) слоя, к-рый также является двухфазной системой с газовой дисперсионной средой.

Частицы А. могут смещаться относительно среды, гл. обр. под действием внешн. полей, напр. поля силы тяжести, в к-ром частицы оседают, а также сил инерции (если среда движется ускоренно), градиентов т-р и концентраций. Скорость движения частиц определяется внешн. силой и силой сопротивления среды движению частиц. В большинстве случаев эти силы уравновешивают друг друга, и частицы движутся с постоянной скоростью; лишь в средах с сильной турбулентностью и в акустич. полях движение ускоренное. Отношение скорости v стационарного движения частицы к действующей на нее силе наз. подвижностью частицы B. В континуальном режиме $B = (3\pi d_p \eta v)^{-1}$, где η – вязкость среды (ф-ла Стокса). Эта ф-ла позволяет рассчитывать B с точностью до 10% при $Kn > 0{,}1$ и $Re < 0{,}6$. При бо́льших Re вводят поправочные множители, являющиеся ф-циями Re. В области $1 < Kn < 0{,}1$ в ф-лу Стокса вводят поправочный множитель Кеннингема, равный $(1 + A_1 Kn)$, где A_1 – эмпирич. постоянная. В свободномолекулярном режиме при $Kn > 10$ $B = (A_1 + Q/3)$ (ф-ла Эпштейна), где Q – др. эмпирич. постоянная. В переходном режиме для расчета B предложен ряд эмпирич. ф-л, из к-рых наиб. распространена ф-ла Милликена: $B = [1 + A_1 Kn + Q Kn \exp \times (-b\,Kn)] \cdot 3\pi\eta d_p$, где b – эмпирич. постоянная. Для капель масляного тумана, напр., в ф-ле Эпштейна $(A_1 + Q) = 1{,}154$, в ф-ле Милликена $A_1 = 1{,}246$, $Q = 0{,}42$, $b = 0{,}87$. Значение B определяет коэф. тепловой диффузии частиц $D = kTB$, наз. иногда коэффициентом броуновской диффузии.

При наличии в дисперсионной среде градиентов т-ры или концентрации частицы А. движутся даже при отсутствии внешн. сил; соответствующие явления наз. термо- и диффузиофорезом. В свободномолекулярном режиме термофорез аналогичен термодиффузии (см. *Диффузия*); в континуальном режиме он обусловлен тангенциальной силой, действующей на частицу вследствие возникновения потока газа (термич. скольжения) вблизи неоднородно нагретой пов-сти частицы. Частный случай термофореза – фотофорез: движение частиц под действием светового облучения. Этот эффект обусловлен неравномерным нагревом частиц и среды, гл. обр. из-за различной их способности отражать и поглощать свет. Диффузиофорез, обусловленный градиентом концентрации при постоянном полном давлении, происходит, напр., вблизи пов-стей испарения или конденсации.

Частицы А. размером менее 1 мкм всегда прилипают к твердым пов-стям при столкновении с ними. Столкновение частиц друг с другом при броуновском движении приводит к коагуляции А. Для монодисперсных А. со сферич. частицами скорость коагуляции $dn/dt = -Kn^2$, где n – число частиц в единице объема, K – т. наз. коэф. броуновской коагуляции. В континуальном режиме K рассчитывают по ф-ле Смолуховского $K = 4\pi d_p D_p$, в свободномолекулярном – по ф-ле $K = \pi \sqrt{2} \cdot d_p^2 u_p \beta$, где u_p – средняя скорость теплового движения аэрозольных частиц, β – коэф., учитывающий влияние межмол. сил и для разл. в-в имеющий значение от 1,5 до 4. Для переходного режима точных ф-л для вычисления K не существует. Помимо броуновского движения коагуляция А. может иметь и др. причины. Т. наз. градиентная коагуляция обусловлена разностью скоростей частиц в сдвиговом потоке; кинематическая – разл. скоростью движения частиц относительно среды (напр., в поле гравитации); турбулентная и акустическая – тем, что частицы разного размера сближаются и сталкиваются, будучи в разной степени увлечены пульсациями или звуковыми колебаниями среды (последние две причины существенны для инерц. частиц размером не менее 10^{-6} м). На скорость коагуляции влияет наличие электрич. заряда на частицах и внешн. электрич. поля.

Аэрозольные частицы способны приобретать электрич. заряд, если они образуются конденсацией на ионах. Незаряженные частицы могут захватывать газовые ионы, направленно движущиеся к частицам во внешн. поле или диффундирующие в среде. Диспергационные частицы могут приобретать заряд и в процессе образования – при разбрызгивании жидкостей (баллоэлектрич. эффект) или распылении порошков (трибоэлектрич. эффект), при освещении (фотоэффект), радиоактивном распаде и т. п. В А., образующихся при высокой т-ре, напр. при испарении и послед. конденсации паров, заряды на частицах возникают также в результате термоэлектронной или термоионной эмиссии.

А. обладают ярко выраженным рассеянием света, закономерность к-рого определяется диапазоном значений параметра $\gamma = 2\pi d_p/\lambda$, где λ – длина волны излучения. При $\gamma > 1$ сечение светорассеяния возрастает с уменьшением размера частиц. С уменьшением γ сечение становится пропорциональным λ^6. Поэтому высокодисперсные частицы рассеивают видимое, а тем более ИК-излучение слабо. При фиксиров. размере частицы сечение светорассеяния убывает пропорционально λ^4. При рассеянии света частицами А. меняется состояние поляризации излучения. Измерения светорассеяния и состояния поляризации рассеянного света используют для определения размеров частиц и распределения по размерам. См. также *Дисперсные системы*.

В технике образование А. часто нежелательно, т. к. приводит к загрязнению атмосферы (в т. ч. производственной) и технол. потоков. Кроме того, большую опасность представляют взрывы пылей в сахарном, мукомольном и некрых др. произ-вах. Все это вызвало к жизни развитие методов *пылеулавливания* и *туманоулавливания*. Вместе с тем

хим. пром-сть либо непосредственно использует аэрозольное состояние в-ва в технол. процессах, либо производит продукты в аэрозольной форме для послед. их использования. Через аэрозольное состояние получают мн. высокодисперсные продукты – наполнители, пигменты, катализаторы, компоненты высокоэнергетич. топлив. В аэрозольной форме сжигается все жидкое и значит. часть твердого топлива. Аэрозольные препараты используют в медицине и ветеринарии, для защиты посевов от с.-х. вредителей, обработки складских помещений, предотвращения выпадения града. Широкое применение в быту нашли аэрозольные баллончики – устройства, в к-рых жидкий препарат или суспензия выдавливается из резервуара и распыляется давлением хладона (см. *Бытовая химия*).

Термин «А.» был впервые использован англ. химиком Ф. Дж. Доннаном в конце 1-й мировой войны для обозначения облаков, состоящих из частиц мышьяковистых соед., применявшихся как отравляющие в-ва немецкими войсками.

Лит. Фукс Н. А., Механика аэрозолей, М., 1955, его же, Рост и испарение капель в газообразной среде, М., 1958, Мейсон Б. Д., Физика облаков, пер. с англ., Л., 1961, Грин Х., Лейн В., Аэрозоли – пыли, дымы и туманы, пер. с англ., Л., 1969, Медников Е. П., Турбулентный перенос и осаждение аэрозолей, М., 1981.

А. Г. Сутугин

АЭРОСИЛ, см. *Кремния диоксид.*

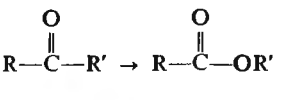
BOOKS.PROEKTANT.ORG

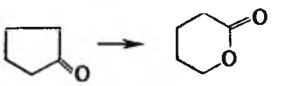
БИБЛИОТЕКА ЭЛЕКТРОННЫХ КОПИЙ КНИГ

для проектировщиков и технических специалистов

Б

БАЙЕРА – ВИЛЛИГЕРА РЕАКЦИЯ (р-ция Байера, перегруппировка Байера – Виллигера), окисление кетонов и альдегидов действием H_2O_2, $HOSO_2OOH$ или орг. надкислот, приводящее к образованию сложных эфиров, лактонов или к-т:



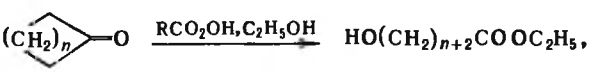


$$RCHO \rightarrow RCOOH$$

Р-цию осуществляют в полярных орг. р-рителях, обычно при 10–40°С (часто процесс экзотермичен). Катализаторы – к-ты.

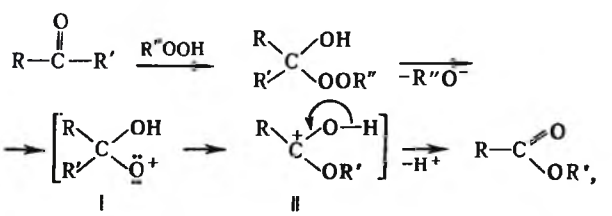
Легкость миграции R′ в кетонах уменьшается в ряду: *о-* и *п*-гидроксифенил > *п*-метоксифенил > Н > циклогептил > циклогексил > циклопентил > фенил > > *изо*-алкил > *н*-алкил > метил, *п*-хлорфенил > > *п*-нитрофенил. Конфигурация мигрирующей группы в р-ции не меняется.

Алицикличе. кетоны при проведении р-ции в присут. этанола образуют этиловые эфиры ω-гидроксикислот:



где $n = 1–14$. Дикетоны превращ. в ангидриды карбоновых к-т, α, β-ненасыщенные кетоны – в эфиры енолов. Гетероциклич. кетоны в р-цию не вступают.

Считается, что механизм Б.–В. р.–ионный:



где R″ = Н, SO_3H или ацил. Перегруппировка I в II осуществляется по секстетному механизму (у промежут. соед. II на атоме С находится секстет электронов).

Р-ция открыта А. Байером и В. Виллигером в 1899.

Лит. Хасселл Ч. Х., в сб.: Органические реакции, пер. с англ., сб. 9, М., 1959, с. 82–124, Белов В. Н., Хейфец Л. А., Вирезуб С. И., в кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 10, М., 1961, с. 7–208.

Т. П. Толстая.

БАКЕЛИТОВЫЕ ЛАКИ, см. *Феноло-формальдегидные лаки.*

БАКТЕРИАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ, содержат монокультуру или комплекс микроорганизмов, жизнедеятельность к-рых способствует накоплению в почве элементов питания

растений, стимулирует их рост и развитие. К Б. у. относят нитрагин, азотобактерин, биологически активный грунт АМБ и др.

Нитрагин – препарат высокоактивных культур клубеньковых бактерий Rhizobium, довольно широко применяемый для инокуляции (введение микроорганизмов в ткани растений) семян бобовых – гороха, люпина, сои, люцерны, клевера и др. при их посеве. При прорастании семян бактерии проникают в корни растений, образуя на них клубеньки, где размножаются в больших кол-вах. Активные штаммы этих бактерий обладают способностью усваивать азот атмосферы и переводить его в связанную форму, доступную для питания растений. В свою очередь растения снабжают бактерии энергией, необходимой для осуществления данного процесса. Т. обр., в результате симбиоза бактерий и бобовых культур для последних создаются благоприятные условия азотного питания, что способствует повышению их урожая.

Нитрагин выпускают преим. в виде торфяного препарата ризоторфина, а также в сухом виде (ризобин). Произ-во ризоторфина в СССР составляет (1984) 1,8 млн. доз (доза – 200 г/га). При использовании нитрагина урожайность бобовых растений повышается на 15–20%; для культур, высеваемых в новых для них районах, в почвах к-рых соответствующие клубеньковые бактерии отсутствуют (соя в южных районах Украины, Казахстане, Ростовской области; люпин и люцерна в ряде районов Нечерноземной зоны), прибавка урожая достигает 30–50%. Нитрагин применяют совместно с фосфорными и калийными удобрениями. Эффективность его увеличивается при известковании кислых почв и предпосевной обработке семян молибденом (обычно водным р-ром молибденовокислого аммония) на почвах, бедных этим микроэлементом.

Использование нитрагина приводит также к возрастанию в растениях содержания белка на 3–5%. Кроме того, бобовые растения, инокулированные активными клубеньковыми бактериями, накапливают в корнях и пожнивных остатках значит. кол-во азота, обогащающего почву, что способствует росту урожайности с.-х. культур, высеваемых после бобовых.

Азотобактерин содержит культуру свободноживущего микроба азотобактера (Azotobacter). Практически азотобактерин не оказывает существ. влияния на азотное питание растений, как предполагали до 1970-х гг. Вместе с тем в ряде случаев он действительно улучшает рост растений. Это объясняют способностью азотобактера: 1) синтезировать комплекс биологически активных в-в – стимуляторов роста растений, напр. биотина, гетероауксина, пиридоксина; 2) образовывать антимикробные в-ва, угнетающие развитие фитопатогенных грибов и бактерий – возбудителей корневой гнили растений. Действие азотобактерина, выпускаемого в виде сухого препарата и применяемого для обработки семян овощных культур и рассады, лучше всего может проявляться на нейтральных плодородных почвах, достаточно обеспеченных органическими в-вами и фосфором.

Удобрение АМБ – комплексный препарат т. наз. автохтонной микрофлоры Б, включающей большое кол-во разл. микроорганизмов, к-рые играют важную роль в корневом питании растений. Его применяют для создания грунта в теплицах и парниках при выращивании овощных культур и рассады. Для получения этого удобрения в кислый торф вносят известковый материал, минер. добавки, содержащие Р и К, и маточную культуру бактерий АМБ (1–2 кг/т). В приготовленной массе грунта после тщательного его перемешивания при 18–30 °С активно происходит микробиологическая минерализация перегноя, в результате чего нек-рая часть труднодоступных для растений питательных веществ превращается в легкоусвояемые соединения.

Грунт получают на торфопредприятиях или непосредственно в совхозах и колхозах. Исходную маточную культуру готовят специализиров. предприятия. Применение грунта АМБ по сравнению с обычной парниковой землей позволяет получать овощные культуры в более ранние сроки и повышает их урожайность на 10–15%; выращенная в этом грунте рассада имеет более мощную корневую систему.

Лит.: Доросинский Л. М., Бактериальные удобрения – дополнительное средство повышения урожая, М., 1965; его же, Клубеньковые бактерии и нитрагин, Л., 1970; его же, Повышение продуктивности бобовых культур и улучшение их качества, в кн.: Минеральный и биологический азот в земледелии СССР, М., 1985; Мишустин Е. Н., Емцев В. Т., Микробиология, 2 изд., М., 1978.

Л. М. Доросинский.

БАКТЕРИОРОДОПСИ́Н, мембранный белок микроорганизмов класса Галобактериум галобиум (Halobacterium halobium), живущих в соленых озерах и солончаках. Мол. м. ок. 26 тыс. Состоит из 248 аминокислотных остатков. Небелковая часть молекулы (простетич. группа) соединена с лизином, находящимся в положении 216. Она м. б. представлена одним из двух изомеров ретиналя: у одиого все двойные связи имеют *транс*-конфигурацию, у другого в положении 13 – *цис*-конфигурацию. В бактериях соотношение молекул с разными простетич. группами составляет 1 : 1. Расположение молекул Б. в пурпурной мембране представлено на рис. 5 в ст. *Белки.*

Б. выполняет ф-цию светозависимого протонного насоса. Поглощение кванта света ретиналем приводит к быстрым структурным изменениям в молекуле. Конечный результат – перенос протона из цитоплазмы в окружающую среду, после чего молекула Б. возвращается в исходное состояние. Электрохим. потенциал, обусловленный возникшим протонным градиентом и трансмембранным электрич. потенциалом, используется клеткой для синтеза АТФ, а также транспорта аминокислот и метаболитов, движения жгутиков и др. Б. применяют для изучения механизма транспорта протонов в живых оргаиизмах. Он перспективен как фотохромное вещество в галографии и вычислительной технике.

Лит.: Скулачев В. П., Рассказы о биоэнергетике, М., 1982; Ovchinnikov Yu. A., «FEBS letters», 1982, v. 148, № 2, p. 171–91; Stoeckenius W., Bogomolni R., «Annual Review of Biochemistry», 1982, v. 51, p. 587–616.

Н. Г. Абдулаев.

БАКТЕРИЦИ́ДЫ (от слова бактерии и лат. caedo – убиваю), в-ва, убивающие бактерии. Известны также в-ва бактериостатич. действия, к-рые не убивают бактерии, а препятствуют их развитию. Многие Б. активны против др. микроорганизмов – грибов, водорослей, вирусов и т. п.; в свою очередь фунгициды, напр., часто обладают бактерицидным действием. Б. применяют как дезинфекц. ср-ва, для обеззараживания воды, как антисептики, химиотерапевтич. и дерматологич. ср-ва, для защиты материалов и изделий от биоразрушения, борьбы с бактериозами растений и разложением удобрений почвенными бактериями.

В кач-ве Б. используют следующие группы хим. соединений.

1. В-ва, в молекулах к-рых содержится активный атом Cl – гипохлориты, хлорная известь, ClO_2, Cl_2, дихлоризоцианурат Na, трихлоризоциануровая к-та, N-хлорсукцинимид, хлорамины, три- и пентахлормеламины и др. Эти Б. малоизбирательны и применяются гл. обр. для обработки воды и дезинфекции.

2. Иод, иодоформ (применяемые как антисептики), а также иодофоры – комплексы иода, чаще всего с неионными ПАВ.

3. Ароматич. гидроксисоединения – фенол, крезолы, хлорфенолы, бензил- и фенилфенолы, галогенсодержащие 2,2′-дигидроксидифенилметаны (ди-, тетра- и гексахлорофены) и анилиды салициловой к-ты. Применяются как дезинфекционные и антисептич. ср-ва; обладают высокой фунгицидной активностью.

4. Спирты – этанол, изопропанол, бензиловый и дихлорбензиловый спирты, 2-феноксиэтанол и др. Применяются гл. обр. как р-рители и добавки для стабилизации фармацевтич. и косметич. препаратов.

5. Окислители – H_2O_2, CH_3COOOH, $KMnO_4$, O_3.

6. Альдегиды – глутаровый, формальдегид, а также соед., его образующие (тригидроксиметилиитрометан, N-мети-

лоламиды, гексаметиленимин, 1,3,5-триалкил- и 1,3,5-три-(гидроксиэтил)гексагидро-*сим*-триазины и др.).

7. Соли и комплексные соед. Ag; соли Hg и ртутьорг. соед. (фенилмеркурборат, этилмеркуртиосалицилат Na и др.).

8. Четвертичные соли – C_{12}–C_{14}-алкилдиметиламмонийхлориды и ди(C_8–C_{10}-алкил)диметиламмонийхлориды.

9. C_8–C_{10}-Алкиламины, гуанидины и бигуаниды, нек-рые карбоксипроизводные 1,3-пропилендиамина и диэтилентриамина.

К Б., применяемым в кач-ве химиотерапевтич. ср-в, относятся антибиотики, сульфаниламидные препараты, амиды и тиоамиды пиридин- и пиразинкарбоновых к-т, производные 5-нитрофурана и оксихинолина, налидиксовая и оксолиниевая к-ты и др. (см. *Противомикробные средства*). Эти в-ва отличаются наиб. специфичностью и малой токсичностью.

Действие большинства Б. зависит от т-ры и pH среды. Активность их в присут. белков обычно снижается, в присут. ПАВ изменяется по-разиому, напр. анионные ПАВ усиливают действие спиртов и фенолов, не влияют на хлорамины и ослабляют действие четвертичных солей.

Лит. Микроорганизмы и низшие растения – разрушители материалов и изделий, под ред. М В Горленко, М., 1979, Pauli O., в кн. Chemie der Pflanzenschutz- und Schadlingsbekampfungsmittel, Bd 3, B., 1976, S 259–99, Ulmanns Encyclopadie, 4 Aufl, Bd 9, Weinheim, 1977, S 268–310, Bd 10, Weinheim, 1977, S 41–58

Г. С. Швиндлерман.

БАЛАТА, продукт коагуляции млечиого сока (латекса) тропич. дерева из рода мимузопс (Mimusops balata). Кожеподобный продукт от светло-желтого до коричневого цвета. Содержит 45–55% гутты (см. *Гуттаперча*), а также смолы, прир. антиоксиданты, минер. примеси, влагу. Св-ва и области применения те же, что и у гуттаперчи.

БАЛЛИСТИТЫ, бездымные пороха или твердые ракетные топлива, состоящие из нитратов целлюлозы (коллоксилина), пластифицированных нитроглицерином. Вместо нитроглицерина (или в смеси с ним) используют и др. жидкие нитроэфиры, напр. диэтиленгликольдинитрат. Горение Б. не переходит в детонацию. Они склонны к медленному термич. распаду, в результате к-рого может произойти самовоспламенение. Для снижения скорости распада в состав Б. вводят стабилизаторы, наиб. часто – *сим*-диэтилдифенилмочевину $CO(NC_2H_5C_6H_5)_2$ и *сим*-диметилдифенилмочевину $CO(NCH_3C_6H_5)_2$ (т. наз. централиты). В Б., используемые в ствольной артиллерии, для снижения теплоты горения вводят динитротолуол, дибутилфталат, а для ослабления дульного пламени – соли калия. В ракетные топлива для повышения их термич. устойчивости и снижения зависимости скорости горения от давления и т-ры добавляют оксиды металлов, напр. MgO. Для облегчения переработки Б. в их состав вводят вазелиновое масло, воски, стеараты. Для Б. разл. составов теплота горения лежит в пределах 2500–5000 кДж/кг.

Для получения Б. компоненты смешивают с большим кол-вом воды, смесь после отделения воды подвергают горячей обработке под давлением, напр. на вальцах. Наиб. распространенная форма баллиститного зерна (шашки) – одноканальный цилиндр, диаметр и высота к-рого, в зависимости от назначения, м. б. от одиого до неск. сотен мм.

Б., содержащий 50% нитроцеллюлозы и 50% нитроглицерина, впервые был получен А. Нобелем в 1888.

Н П. Токарев

БАЛЬЗА́МЫ (от греч. bálsamon – ароматическая смола), р-ры прир. смол в сопутствующих им эфирных маслах. Б. накапливаются в растениях, гл. обр. в особых межклеточных вместилищах или ходах коры. Добывают Б., как правило, подсочкой (нанесение спец. надрезов на стволы деревьев в период вегетации). В состав Б. обычно входят ароматичные соед. (ванилин, коричная и бензойная к-ты, их сложные эфиры, альдегиды, кетоны, спирты). Б. – вязкие жидкости; на воздухе постепенно твердеют из-за испарения эфирного масла и окисления; обладают горьким острым вкусом и кислой р-цией, практически иерастворимы в воде, растворяются в орг. р-рителях (спирте, эфире, хлороформе, бензине и т. п.). Нек-рые Б. (напр., перуанский, толутанский, копайский) иногда используют в кач-ве лечебных ср-в. Перуанский и толутанский Б. добывают из деревьев мироксилон (соотв. из Myroxylon balsamum и Myroxylon toluiferum), копайский Б. – из копаиферы (Copaifera). Копайский Б., как и ореганский, добываемый из т. наз. дугласовой пихты (Pseudotsuga taxifolia), используют также для приготовления лаков, к-рые, однако, в оси. вытеснены лаками на основе синтетич. полимеров. Практич. значение имеют Б., добываемые из хвойных деревьев, – канадский, пихтовый и кедровый.

Канадский Б. получают из пихты бальзамической (Abies balsamea), произрастающей в северных областях США и Канаде. Окрашен в желтый или зеленоватый цвет, содержит 15–25% эфирных масел. При хранении масла улетучиваются, остается твердая прозрачиая смола (60% смолы растворяется в этаноле, 16% – в серном эфире); плотн. 0,985–0,999 г/см^3, n_D^{20} 1,518–1,520, кислотное число 85–87, эфирное число 5–10, $[\alpha]_D^{20}$ от 1 до 5°. При растворении смолы в равном кол-ве ксилола образуется клей (оптич. цемент), показатель преломления к-рого примерно такой же, как у стекла. При высыхании этот клей не кристаллизуется, остается прозрачным, у него не изменяется показатель преломления, поэтому его применяют для *склеивания оптич. стекол и монтажа микроскопич. препаратов*; в небольшом кол-ве используют также в медицине (эластич. коллодий).

Пихтовый Б. получают переработкой живицы, добываемой из пихты сибирской (Abies sibirica) или пихты кавказской (Abies nordmanniana spach). Живицу подвергают высокой степени очистки от воды, сора, водорастворимых орг. к-т, отгоняют эфирное масло (пихтовый скипидар) и получают прозрачный продукт (пихтовый Б.) светло-желтого цвета (n_D^{20} 1,52–1,54). В зависимости от степени отгонки скипидара пихтовый Б. может быть жидким (18–38% скипидара, осн. компонент α-пинен) или твердым. Последний содержит смоляные к-ты (70–75%), неомыляемые (20–23%) и окисленные (4–5%) в-ва; кислотное число 80–85, число омыления 98–102, т. размягч. 65–75 °С, плотн. 1,0–1,07 г/см^3, коэф. термич. линейного расширения $1{,}5 \cdot 10^{-4}$–$2{,}0 \cdot 10^{-4}$ (0–25°С); раств. в эфире, ароматич. углеводородах, этаноле, касторовом и льняном маслах. Для увеличения морозоустойчивости (способности не кристаллизоваться при низких т-рах) пихтовый Б. иногда пластифицируют льняным маслом. По оптич. св-вам он подобен канадскому Б. и применяется для тех же целей.

Лечебный пихтовый Б. – р-р пихтового Б. (33%) в касторовом масле (67%). Высоковязкая прозрачная жидкость от желтого до светло-коричневого цвета с запахом хвои, легко раств. в этаноле, плотн. 0,980–0,990 г/см^3. Применяется как лек. ср-во (обладает тонизирующим, биогенностимулирующим и дезодорирующим св-вами). После добавления усниновой к-ты препарат приобретает противомикробное действие и используется для лечения ожогов и раи, а также при пластич. операциях.

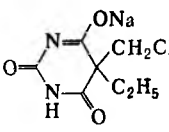
Б. из живицы кедра, ели, сосны и лиственницы не заменяют пихтовый Б., т. к. имеют повыш. склонность к кристаллизации (еловый, сосновый, кедровый) или недостаточную свето- и морозоустойчивость (лиственничный). Кедровый Б. используют для изготовления петрографич. и палеонтологич. шлифов; на его основе производят также иммерсионное масло для микроскопов с ахроматич. и апохроматич. объективами (р-р кедрового Б. в сесквитерпеновых фракциях эфирного масла, полученного при переработке кедровой живицы).

Искусственные Б. – смеси спиртовых р-ров эфирных масел, настои трав. Иногда Б. наз. также нек-рые синтетич. полимеры, напр. бальзам Шостаковского (поливинилбутиловый эфир). Состав таких Б. совершенно иной, чем у природных.

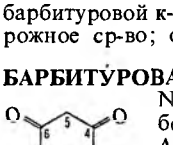
Лит. Чиркова М А, Пентегова В А, в кн. Синтетические продукты из канифоли и скипидара, Минск, 1964, с 186–90, Гусаков В. Н., Ширкае-

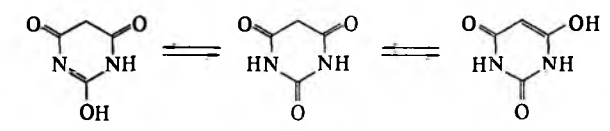
ва Н П., «Гидролизная и лесохим пром-сть», 1966, № 7, с 26–28, Гусаков В Н, в кн Сб трудов Центр н-и н проектного ин-та лесохим пром-сти, в 19, М, 1968, с 160–74 *Е Б Смирнова*

БАРБАМИЛ (амитал натрий, 5-этил-5-изоамилбарбитурат натрия), мол. м.248,25; бесцв. гигроскопичные кристаллы; т пл. 156 °С; хорошо раств. в воде и этаноле. Получают конденсацией диэтилового эфира 5-этил-5-изоамилмалоновой к-ты с мочевиной в присут. алкоголята Na и взаимод. образовавшейся 5-этил-5-изоамилбарбитуровой к-ты с NaOH. Б.–снотворное и противосудорожное ср-во; оказывает также успокаивающее действие. *Г Я Шварц.*



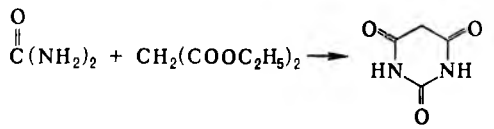
БАРБИТУ́РОВАЯ КИСЛОТА́ (2,4,6-пиримидинтрион, N,N′-малонилмочевина), мол. м. 128,10; бесцв. кристаллы; т. пл. 248 °С (с разл.); $\Delta H_{обр}$ –636,8 кДж/моль; плохо раств. в холодной воде и этаноле, хорошо–в горячей воде, раств. в эфире. Кислотные св-ва ($pK_a \sim 10$) обусловлены кето-енольной и лактам-лактимной таутомерией·





Титруется Б. к. щелочами как одноосновная к-та Под действием дымящей HNO_3 или HNO_2 образует соотв. 5-нитробарбитуровую (дилитуровую) или 5-изонитрозобарбитуровую (виолуровую) к-ту. При окислении с помощью $KMnO_4$ образуется 5,5′-*бис*-малоилмочевина (гидуриловая к-та), при электрохим. восстановлении–смесь 2,4-диоксогексагидропиримидина (гидроурацила) и триметиленмочевины. При взаимод. с формальдегидом превращ. в 5-метиленбарбитуровую к-ту, с диметилсульфатом–в 1,3-диметилбарбитуровую, в р-ции с $POCl_3$ или $PhCl_2P{=}O$–в 2,4,6-трихлорпиримидин.

Синтезируют Б. к. из мочевины и малоновой к-ты или ее диэтилового эфира в присут. алкоголята Na:



Б. к. применяют для получения рибофлавина, пиримидина, виолуровой и мочевой к-т.

Производные Б. к., у к-рых атомы Н (один или оба) в положении 5 замещены на алкильный, циклоалкильный или арильный радикал, наз. барбитуратами. Их синтезируют обычно конденсацией дизамещенных малоновых или циануксусных эфиров с мочевиной или с дициандиамином в присут. алкоголята Na в среде абс. этанола. Прямое алкилирование Б. к., как правило, неэффективно. Только 5-аллилпроизводные получают взаимод. 5-мононатриевой соли Б к. с аллилгалогенидами в присут. солей Cu. Мн. барбитураты угнетают центр. нервную систему и поэтому применяются как снотворные (напр., *барбамил, этаминал-натрий*) и противосудорожные (напр, 1-бензоил-5-этил-5-фенилбарбитуровая к-та, или бензонал) ср-ва, а также как ср-ва для наркоза (напр, *гексенал*). Большие дозы м. б. смертельными вследствие угнетения дыхания. При длит. применении происходит привыкание к ним организма.

Лит. Мелентьева Г А, Фармацевтическая химия, 2 изд, т 1, М, 1976, с 442–62, Наметкин С С, Гетероциклические соединения, М., 1981 *К Ю Чернюк*

БАРБОТИ́РОВАНИЕ (от франц. barbotage–перемешивание), пропускание через слой жидкости пузырьков газа или пара, к-рый диспергируют в барботерах–трубах с мелкими отверстиями, тарелках с отверстиями, колпачками и т. п. Б. применяют в периодич. процессах (при этом жидкость в целом покоится в аппарате) и непрерывных (газ диспергируют в поток жидкости в условиях перекрестного тока или противотока).

При малой скорости газа $v_{пр}$ отдельные пузыри движутся со скоростью, близкой к скорости своб. всплывания. Скорость мелких пузырьков (диаметр $d \leqslant 0{,}1$ мм) можно оценивать по вытекающей из закона Стокса ф-ле: $v = 0{,}5d^2$, где d выражен в мм, v–в м/с. При $d > 12$ мм $v = 0{,}69\sqrt{gd}$, где g–ускорение своб. падения. При малой $v_{пр}$ размер пузырьков увеличивается с возрастанием диаметра отверстий барботера и поверхностного натяжения жидкости. Для оценки отрывного диаметра пузырьков м. б. использована ф-ла: $d = (6d_0\delta/\Delta\rho g)^{1/3}$, где d_0–диаметр отверстий барботера, δ–поверхностное натяжение, $\Delta\rho$–разность плотностей жидкости и газа. С увеличением диаметра форма пузырьков значительно отклоняется от сферической.

При пропускании газа с высокими скоростями истечения над отверстиями барботера образуются струи. На нек-ром расстоянии струи разрушаются, порождая поток пузырей. В результате жидкость заполняется пузырьками неодинаковых размера и формы. При достаточно высокой концентрации пузырьков они непрерывно сталкиваются друг с другом, сливаются и дробятся; возрастает дисперсия их размеров.

Пузырьки в барботажном слое движутся неустойчиво по разл. траекториям, заметно отклоняющимся от вертикали. Для жидкости характерна весьма интенсивная циркуляция в объеме всего барботажного слоя. При равномерном подводе газа к входному сечению барботера восходящий ток жидкости находится в центре колонны, нисходящий–около ее стенок. Из-за циркуляции средняя скорость движения газа в барботажном слое может во много раз превышать скорость своб. всплывания одиночных пузырьков в покоящейся жидкости.

Барботажный слой неоднороден по высоте (особенно при высоких $v_{пр}$). Над отверстиями барботера при достижении определенной скорости истечения образуются газовые струи, а над ними–пузырьковый слой. Последний практически всегда заканчивается слоем пены, высота и стабильность к-рой увеличиваются при наличии примесей ПАВ или взвешенных твердых частиц. Разрушение пузырьков сопровождается выбросом капель (образованием брызг) В соответствии со структурой слоя изменяется по высоте и его газосодержание. При этом можно выделить три характерных участка: начальный, отвечающий переходу от газосодержания в отверстиях барботера к газосодержанию в зоне пузырьков; стабилизированный, совпадающий с пузырьковой зоной; переходный, на к-ром происходит резкое увеличение газосодержания, начинающийся в зоне пузырьков и включающий зоны пены и брызг. Механика барботажного слоя разработана еще недостаточно полно. На практике при определении его оси. характеристик часто применяют эмпирич. ур-ния и простые аналит. модели.

Широкое распространение Б. в технике связано гл. обр. с высокими коэф. межфазного переноса энергии и в-ва, а также с большими межфазовыми пов-стями в единице объема среды, к-рые сравнительно легко м. б. достигнуты в барботажном слое. Б. используют при абсорбции, ректификации, хим. превращениях, перемешивании жидкостей, нагревании их острым паром и др.

Лит Уоллис Г, Одномерные двухфазные течения, пер. с англ., М, 1972, Кутателадзе С С, Стырикович М А, Гидродинамика газожидкостных систем, 2 изд, М, 1976, Рамм В А, Абсорбция газов, 2 изд. М, 1976 *В В Дильман*

БАРБЬЕ–ВИ́ЛАНДА РЕА́КЦИЯ (р-ция Барбье–Локкена–Виланда), превращение алифатич., жирноароматич. или алициклич. карбоновой к-ты, содержащей в α-положении метиленовую группу, в ближайший низший гомолог:

$$\rightarrow \underset{\text{I}}{RCH_2C(OH)R_2'} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{II}}{RCH{=}CR_2'} \xrightarrow{CrO_3} RCOOH$$

Реактивом Гриньяра (R'MgHal), как правило, служит PhMgBr. Если используют CH_3MgBr, третичный спирт ф-лы I м. б. непосредственно окислен CrO_3 до к-ты, однако р-ция осложняется образованием кетона RCH_2COCH_3. Последний м. б. основным продуктом, если исходная к-та содержит в α-положении к карбоксильной группе вторичный или третичный углеродный атом. Окислит. расщепление олефина II в случае сложных молекул проводят действием $NaIO_4$ в присут. RuO_4.

Р-ция открыта Г. Виландом в 1912, с 1913 изучалась Ф. Барбье и Р. Локкеном.

Модификация Б.–В. р.–синтез Мишера (р-ция Мейстра–Мишера), в к-ром к-ту превращают в олефин, последний бромируют N-бромсукцинимидом, что позволяет синтезировать кетоны, имеющие на три атома углерода меньше, чем в исходном соединении. Напр., из олефина, полученного действием реактива Гриньяра на эфир желчной к-ты, получают кетон $C_{19}H_{31}C(O)CH_3$, к-рый применяют для синтеза стероидных гормонов.

Модификация предложена Г. Мейстром и К. Мишером в 1944.

Лит.: Физер Л., Физер М., Стероиды, пер. с англ., М., 1964, с. 560, 662; их же, Реагенты для органического синтеза, пер. с англ., т. 3, М., 1970, с. 90.

М. М. Кабачник.

БА́РИЙ (от греч. barýs – тяжелый; лат. Barium) Ba, хим. элемент II гр. периодич. системы, ат. н. 56, ат. м. 137,33; относится к *щелочноземельным элементам*. Прир. Б. состоит из семи стабильных изотопов с мас. ч. 130, 132, 134–137 и 138 (71,66%). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $1{,}17 \cdot 10^{-28}$ м^2. Конфигурация внеш. электронной оболочки $6s^2$; степень окисления +2, редко +1; энергия ионизации $Ba^0 \rightarrow Ba^+ \rightarrow Ba^{2+}$ соотв. 5,21140 и 10,0040 эВ; электроотрицательность по Полингу 0,9; атомный радиус 0,221 нм, ионный радиус Ba^{2+} 0,149 нм (координационное число 6).

Содержание Б. в земной коре $5 \cdot 10^{-2}$% по массе. В своб. виде не встречается. Важнейшие минералы – *барит* (тяжелый, или персидский, шпат) $BaSO_4$, наиб. крупные месторождения к-рого находятся в СССР, США, Франции, Румынии, и витерит $BaCO_3$. Разведанные запасы барита ок. 115 млн. т, общие запасы – ок. 300 млн. т (1980).

Свойства. Б. – серебристо-белый ковкий металл. При резком ударе раскалывается. При обычном давлении существует в двух аллотропных модификациях: до 375 °С устойчив α-Ba с кубической объемно-центриров. решеткой (a = = 0,501 нм), выше 375 °С устойчив β-Ba; ΔH^0 перехода 0,86 кДж/моль. При 19 °С и 5530 МПа образуется гексагон. модификация. Т. пл. 727 °С, т. кип. 1637 °С; плотн. 3,780 г/см^3; тройная точка: т-ра 710 °С, давл. 1,185 Па; ур-ния температурной зависимости давления пара над твердым и жидким Б. соотв.: $\lg p$(мм рт. ст.) = 9,405 – 9496/T – $- 0{,}787 \cdot 10^{-3} T - 0{,}364 \lg T$ (298 – 983 К), $\lg p$(мм рт. ст.) = = 20,408 – 8304/T – 4,036 $\lg T$ (983 – 1959 К); $t_{крит}$ 2497 °С; C_p^0 28,1 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 7,12 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 150,9 кДж/моль (1910 К); S^0_{298} 62,5 Дж/(моль·К); температурный коэф. линейного расширения $(17–21) \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$ (273–573 К); ρ $6 \cdot 10^{-8}$ Ом·м (273 К), температурный коэф. ρ $3{,}6 \cdot 10^{-3}$ К$^{-1}$. Б. парамагнитен, магн. восприимчивость $0{,}15 \cdot 10^9$. Работа выхода электрона 2,49 эВ. Стандартный электродный потенциал Ba^{2+}/Ba – 2,906 В. Твердость по минералогич. шкале 1,25, по шкале Мооса 2, по Бринеллю 42 МПа; коэф. сжимаемости $10{,}4 \cdot 10^{11}$ Па$^{-1}$; $\sigma_{рест}$ 12,8–0,98 МПа (293–873 К).

Б. интенсивно окисляется на воздухе, образуя пленку, содержащую *бария оксид* BaO и нитрид Ba_3N_2 (т. пл. ~1000 °С). При незначит. нагревании на воздухе воспламеняется. Энергично реагирует с водой, давая *бария гидроксид* $Ba(OH)_2$. С разб. к-тами образует соли. Большинство солей Б. с анионами слабых к-т и к-т средней силы малорастворимы, исключение – BaS, $Ba(CN)_2$, $Ba(SCN)_2$, $Ba(OOCCH_3)_2$. С галогенами Б. образует галогениды, с H_2 при нагр. – гидрид BaH_2 [т. пл. 675 °С (с разл.), плотн. 4,15 г/см^3, $\Delta H^0_{обр}$ – 190,1 кДж/моль], с NH_3 при нагр. – BaH_2 и Ba_3N_2, с С и N_2 – цианид $Ba(CN)_2$. С жидким NH_3 дает темно-синий р-р, из к-рого можно выделить аммиакат $[Ba(NH_3)_6]$, имеющий золотистый блеск и легко разлагающийся с отщеплением NH_3. В присут. платинового кат. аммиакат разлагается с образованием амида Б.:

$$[Ba(NH_3)_6] \rightarrow Ba(NH_2)_2 + 4NH_3 + H_2$$

Б. восстанавливает оксиды, галогениды и сульфиды мн. металлов до соответствующего металла. Для него характерно образование интерметаллидов, напр. в системе Ba–Al обнаружены BaAl, $BaAl_2$, $BaAl_4$.

Наиб. практически важным соед. Б. (в частности, оксиду, сульфату, фториду, хлориду) посвящены спец. статьи. Ниже приводятся сведения о нек-рых других соед. этого элемента.

Сульфид BaS – бесцв. кристаллы; т. пл. 2200 °С; плотн. 4,25 г/см^3; $\Delta H^0_{обр}$ – 453 кДж/моль; раств. в воде (в 100 г – 7,86 г при 20 °С, 67,34 г при 90 °С), практически не раств. в спирте. Из р-ра кристаллизуется гексагидрат, обезвоживающийся при 170 °С. При растворении BaS частично гидролизуется до $Ba(SH)_2$ и $Ba(OH)_2$; р-ры медленно окисляются кислородом воздуха с образованием S. При хранении на воздухе BaS поглощает CO_2, образуя $BaCO_3$ и H_2S, при прокаливании на воздухе окисляется до $BaSO_4$. BaS – промежут. продукт при получении Б. Его применяют в произ-ве $BaCl_2$ и других соед. Б., в кожевенной пром-сти для удаления волосяного покрова со шкур.

Ацетат $Ba(OOCCH_3)_2$ – бесцв. кристаллы; т. пл. 490 °С (с разл.); плотн. 2,47 г/см^3; раств. в воде (58,8 г в 100 г при 0 °С). Ниже 25 °С из водных р-ров кристаллизуется тригидрат, при 25–41 °С – моногидрат, выше 41 °С – безводная соль. Получают взаимод. $Ba(OH)_2$, $BaCO_3$ или BaS с CH_3CO_2H. Применяют как протраву при крашении шерсти и ситца.

Манганат(VI) $BaMnO_4$ – зеленые кристаллы; не разлагается до 1000 °С. Получают прокаливанием смеси $Ba(NO_3)_2$ с MnO_2. Пигмент (касселева, или марганцовая, зелень), обычно используемый для фресковой живописи.

Хромат(VI) $BaCrO_4$ – желтые кристаллы; т. пл. 1380 °С; $\Delta H^0_{обр}$ – 1366,8 кДж/моль; раств. в неорг. к-тах, не раств. в воде. Получают взаимод. водных р-ров $Ba(OH)_2$ или BaS с хроматами(VI) щелочных металлов. Пигмент (баритовый желтый) для керамики. ПДК 0,01 мг/м^3 (в пересчете на CrO_3).

Цирконат $BaZrO_3$ – бесцв. кристаллы; т. пл. ~269 °С; $\Delta H^0_{обр}$ – 1762 кДж/моль; раств. в воде и водных р-рах щелочей и NH_4HCO_3, разлагается сильными неорг. к-тами. Получают взаимод. ZrO_2 с BaO, $Ba(OH)_2$ или $BaCO_3$ при нагревании. Цирконат Ba в смеси с $BaTiO_3$ – пьезоэлектрик.

Бромид $BaBr_2$ – белые кристаллы; т. пл. 847 °С; плотн. 4,79 г/см^3; $\Delta H^0_{обр}$ – 757 кДж/моль; хорошо раств. в воде, метаноле, хуже – в этаноле. Из водных р-ров кристаллизуется дигидрат, превращающийся в моногидрат при 75 °С, в безводную соль – выше 100 °С. В водных р-рах взаимод. с CO_2 и O_2 воздуха, образуя $BaCO_3$ и Br_2. Получают $BaBr_2$ взаимод. водных р-ров $Ba(OH)_2$ или $BaCO_3$ с бромистоводородной к-той.

Иодид BaI_2 – бесцв. кристаллы; т. пл. 740 °С (с разл.); плотн. 5,15 г/см^3; $\Delta H^0_{обр}$ – 607 кДж/моль; хорошо раств. в воде и этаноле. Из горячих водных р-ров кристаллизуется дигидрат (обезвоживается при 150 °С), ниже 30 °С – гексагидрат. Получают BaI_2 взаимод. водных р-ров $Ba(OH)_2$ или $BaCO_3$ с иодистоводородной к-той.

Получение. Осн. сырье в произ-ве Б. и его соед. – баритовый концентрат (80–95% $BaSO_4$), к-рый получают флотацией барита с использованием жидкого стекла в кач-ве депрессора пустой породы; степень извлечения

$BaSO_4$ – 55–60%. Восстановлением $BaSO_4$ каменным углем, коксом или прир. газом получают BaS ($BaSO_4 + 4C \rightarrow BaS + 4CO$; $BaSO_4 + 2CH_4 \rightarrow BaS + 2C + 4H_2O$), к-рый перерабатывают на другие соед. Б., в частности $Ba(OH)_2$, $BaCO_3$ и $Ba(NO_3)_2$. Прокаливанием этих соединений соотв. при 800, 1400 и 700 °С получают BaO.

Осн. пром. метод получения металлич. Б. из BaO – восстановление его порошком Al: $4BaO + 2Al \rightarrow 3Ba + BaO \cdot Al_2O_3$. Процесс проводят в реакторе при 1100–1200 °С в атмосфере Ar или в вакууме (последний способ предпочтителен). Молярное соотношение BaO : Al составляет (1,5–2) : 1. Реактор помещают в печь так, чтобы т-ра его «холодной части» (в ней конденсируются образующиеся пары Б.) была ок. 520 °С. Перегонкой в вакууме Б. очищают до содержания примесей менее 10^{-4}% по массе, а при использовании зонной плавки – до 10^{-6}%.

Небольшие кол-ва Б. получают также восстановлением $BaBeO_2$ [синтезируемого сплавлением $Ba(OH)_2$ и $Be(OH)_2$] при 1300 °С титаном, а также разложением при 120 °С $Ba(N_3)_2$, образующегося при обменных р-циях солей Б. с NaN_3.

Определение. Из водных р-ров солей Б. осаждается вместе с Ca и Sr при действии $(NH_4)_2CO_3$. От Ca и Sr барий отделяют в виде $BaCrO_4$ в присут. CH_3CO_2H либо в виде $BaSO_4$ благодаря его очень низкой р-римости в неорг. к-тах. Обнаруживают Б. по желто-зеленому окрашиванию пламени (длина волны 455 и 493 нм) и по розовому окрашиванию р-ра родизоната Na. Количественно Б. определяют гравиметрически в виде $BaSO_4$ [осадители – H_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, H_2NSO_2OH, $(CH_3)_2SO_4$], в присут. Ca и Sr – в виде $BaCrO_4$ (получаемого осаждением $K_2Cr_2O_7$ из уксуснокислых р-ров). Б. определяют также титриметрически с применением комплексона III при pH 10 и эриохрома черного Т в кач-ве индикатора и фотометрически с использованием ортонилового С при pH 2–8 в водно-спиртовом или водно-ацетоновом р-ре (длина волны окрашенного комплекса 640 нм). Для экспресс-анализа прир. минералов, руд и др. используют рентгенофлуоресцентный метод (источники γ-излучения – ^{170}Tm, ^{241}Am с активностью 5–6 Кюри; эмиссионная линия Б. $K\alpha_1$ при 0,386 °С).

Применение. Сплав Б. с Al (сплав альба, 56% Ba) – основа геттеров (газопоглотителей). Для получения собственно геттера Б. испаряют из сплава высокочастотным нагревом в вакуумированной колбе прибора, в результате на холодных частях колбы образуется т. наз. бариевое зеркало (или диффузное покрытие при испарении в среде азота). Активной частью подавляющего большинства термоэмиссионных катодов является BaO. Б. используют также как раскислитель Cu и Pb, в кач-ве присадки к антифрикц. сплавам, черным и цветным металлам, а также к сплавам, из к-рых изготавливают типографские шрифты для увеличения их твердости. Сплавы Б. с Ni служат для изготовления электродов запальных свечей в двигателях внутр. сгорания и в радиолампах. ^{140}Ba ($T_{1/2}$ 12,8 дней) – изотопный индикатор, используемый при исследовании соединений Б.

Мировое произ-во (без СССР) барита 7,3 млн. т, др. соед. Ba – 0,70–0,75 млн. т (1980).

Металлич. Б. хранят в керосине, под слоем парафина, сплавы – в герметичной металлич. упаковке в атмосфере азота.

Б. открыт в виде BaO в 1774 К. Шееле, металлич. Б. впервые получен в 1808 Г. Дэви.

Лит.: Ахметов Т. Г., Химия и технология соединений бария М., 1974; Фрумина Н. С., Горюнова Н. Н., Еременко С. Н., Аналитическая химия бария, М., 1977.

Н. А. Иофис, Б. Г. Иофис.

БАРИ́Т (от греч. barýs – тяжелый) (тяжелый шпат) $BaSO_4$, минерал класса сульфатов. Примеси: гл. обр. Sr и Ca, реже – Pb и Ra. Кристаллизуется в ромбич. сингонии. Встречается в виде крупнокристаллич. масс и зернистых агрегатов. Цвет зависит от мех. включений (оксиды Fe, глинистые и орг. в-ва) и изменяется от белого до темного со стеклянным блеском. Плотн. Б. 4,3–4,7 г/см³, твердость по минералогич. шкале от 3,0 до 3,5. Сильно поглощает рентгеновские лучи. Месторождения баритовых руд относятся в осн. к гидротермальным и месторождениям выветривания и делятся на собственно баритовые и сульфидно-баритовые, в к-рых Б. – попутный компонент. Содержание Б. в рудах колеблется от 20 до 90%. Более бедные руды обогащают с получением баритового концентрата. В СССР преобладают сульфидно-баритовые месторождения (преим. в Казахстане); собственно баритовые месторождения известны в Казахстане и Грузии, где получают кусковой и молотый Б. и концентрат.

Б. – преим. утяжелитель буровых р-ров, а также осн. сырье для получения Ba и его соед., заполнитель баритобетона (материала для защиты от рентгеновского и радиоактивного излучений), наполнитель в произ-вах бумаги, резин, клеенки, линолеума, минер. красок (напр., литопона), керамики, стекол, пиротехн. составов и т. д. См. также *Бария сульфат*.

Лит.: Геология месторождений и обогащение баритовых руд, М., 1977.

А. С. Соколов.

БА́РИЯ ГИДРОКСИ́Д $Ba(OH)_2$, бесцв. кристаллы. При т-рах от −273 до 246 °С устойчива β-*модификация*; при 246–408 °С – α-модификация (в обоих случаях решетка ромбическая); ΔH перехода $\alpha \rightleftarrows \beta$ 3,6 кДж/моль. Т. пл. 408 °С; C_p^0 98,00 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 16 кДж/моль; $\Delta H^0_{обр}$ −941,60 кДж/моль; S^0_{298} 108,50 Дж/(моль·К). При нагр. разлагается на BaO и H_2O, ок. 800 °С полностью разлагается до BaO; ур-ния температурной зависимости давления пара: над твердым Б. г. $\lg p(Па) = 14{,}892 - 184964/19{,}155T$, над жидким $\lg p(Па) = 9{,}847 - 118767/19{,}155T$. Р-римость в воде (г в 100 г): 1,65 (20 °С), 3,76 (40 °С), 17,65 (60 °С). Насыщ. водный р-р наз. баритовой водой. Б. г. гигроскопичен. Не раств. в спирте. В расплаве $Ba(OH)_2$ растворяется BaO. Б. г. – сильное основание; водные р-ры поглощают CO_2 из воздуха. При обычных условиях Б. г. существует в виде октагидрата с т. пл. 78 °С, плотн. 2,18 г/см³; давление пара при 78 °С 30,3 кПа; ур-ние температурной зависимости давления диссоциации: $\lg p(Па) = 13{,}238 - 58230/19{,}155T$. При 130 °С *полностью обезвоживается; при упаривании кипящих водных р-ров* Б. г. в отсутствие CO_2 образуется моногидрат. Получают октагидрат действием горячей воды на BaO, нагреванием BaS в токе влажного CO_2 и перегретого пара, взаимод. р-ров $BaCl_2$ и NaOH при кипении.

Применяют Б. г. как реактив на SO_4^{2-} и CO_3^{2-}, для очистки растит. масел и животных жиров, как компонент смазок, для удаления SO_4^{2-} из пром. р-ров, получения солей Ba, а также гидроксидов Cs, Rb из их сульфатов или карбонатов.

Б. г. токсичен; ПДК 0,5 мг/м³.

Лит.: Ахметов Т. Г., Химия и технология соединений бария, М., 1974; Ахметов Т. Г., Лисина Н. В., Аналитические методы контроля производства бариевых и сульфитных солей, М., 1974.

Т. Г. Ахметов.

БА́РИЯ КАРБОНА́Т $BaCO_3$, бесцв. кристаллы. До 810 °С устойчива α-модификация с ромбич. решеткой (a = 0,639 нм, b = 0,883 нм, c = 0,528 нм); при 810–960 °С – β-модификация с гексагон. решеткой; выше 960 °С – γ-модификация с кубич. решеткой; ΔH^0 переходов $\alpha \rightleftarrows \beta$ 16,3 кДж/моль, $\beta \rightleftarrows \gamma$ 2,9 кДж/моль. Т. пл. 1555 °С (в атмосфере CO_2 под давл. 45 МПа); плотн. 4,25 г/см³; C_p^0 85,98 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −1211 кДж/моль; S^0_{298} 112,1 Дж/(моль·К). Выше 1000 °С диссоциирует на BaO и CO_2; ур-ние температурной зависимости давления CO_2 над твердым $BaCO_3$ (99,95%-ной чистоты): $\lg p(мм\ рт.ст.) = B - A/T$ (973 – 1273 К), причем при степенях разложения Б. к. 2,35 и 4,78% экспериментальные значения A соотв. 13670 и 13855, B – 11,30 и 11,41. Плохо раств. в воде, реагирует с разб. соляной и азотной к-тами. Образует твердые р-ры с карбонатами Sr и Ca, с BaO (т. пл. эвтектич. смеси 64% $BaCO_3$ – 36% BaO – 1060 °С); с $BaCl_2$ и $BaTiO_3$ дает эвтектич. смеси.

Б. к. встречается в природе в виде минерала витерита. Получают Б. к. взаимод. BaS с CO_2 либо с Na_2CO_3. Его используют в виде твердых р-ров (Sr, Ba)CO_3, (Sr, Ba, Ca)CO_3 для получения оксидов (Sr, Ba)O и (Sr, Ba, Ca)O – материалов катодов в электронно-вакуумных устройствах. Б. к. при-

меияют также для получения BaO, $BaTiO_3$ и др. соед. Ba, ферритов, как компонент шихты при произ-ве оптич. стекол (для снижения вязкости стекломассы при ее переработке и повышения лучепреломляющей способности стекла), эмалей, глазурей и керамич. материалов (облегчает сплавление исходных составляющих), глины в произ-ве красного кирпича (повышает однородиость состава готовых кирпичей).

Б. к. токсичен; ПДК 0,5 г/см³.

Лит. см. при статьях *Барий, Бария гидроксид.* *Т. Г. Ахметов.*

БА́РИЯ НИТРА́Т (бариевая селитра) $Ba(NO_3)_2$, бесцв. кристаллы с кубич. решеткой ($a = 0{,}813$ нм; пространств. группа $P2_1/3$); т. пл. 595 °С (с разл.); плотн. 3,24 г/см³; C_p^0 151,6 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 53,1 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −978,6 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ −783,2 кДж/моль; S^0_{298} 213,8 Дж/(моль·К). Диамагнитен (μ −0,254·10⁻³). Р-римость в воде (г на 100 г): 5,0 (0 °С), 9,2 (20 °С), 34,2 (100 °С); в присут. $Ca(NO_3)_2$ и $CaCl_2$ р-римость сильно снижается. В спирте и конц. HNO_3 практически ие растворяется. С нитратами Cs, Li, NH_4^+, Na, Rb, Tl(I), $BaBr_2$, $Ba(NO_2)_2$ образует эвтектич. смеси, с нитратами Co и Sr – непрерывный ряд твердых р-ров. С KNO_3 дает $Ba(NO_3)_2 \cdot 2KNO_3$. Выше 595 °С превращ. в $Ba(NO_2)_2$, к-рый ок. 670 °С разлагается до BaO.

Б. н. встречается в природе в виде мииерала нитробарита. Получают Б. н. взаимод. BaS или $BaCO_3$ с HNO_3, обменными р-циями $BaCl_2$, $Ba(OH)_2$ или BaS с нитратами Ca, аммония, K или Na. Применяют Б. н. для получения BaO и Ba_2O_2, как компонент эмалей и глазурей, для изготовления пиротехн. составов (пламя зеленого цвета).

Б. н. токсичен; ПДК 0,5 мг/м³.

Лит. см. при статьях *Барий, Бария гидроксид.* *Т. Г. Ахметов.*

БА́РИЯ ОКСИ́Д BaO, бесцв. кристаллы с кубич. решеткой ($a = 0{,}5542$ нм, пространств. группа $Fm3m$; плотн. 5,7 г/см³); при 23 °С и 9200 МПа превращ. в тетрагон. модификацию ($a = 0{,}4459$ им, $c = 0{,}3606$ нм), при 14000 МПа – в тетрагональную др. типа ($a = 0{,}4397$ нм, $c = 0{,}3196$ нм, пространств. группа $P4/nmn$). Т. пл. 2017 °С; при нагр. возгоняется; C_p^0 46.99 Дж/(моль·К), ур-ние температурной завнсимости: $C_p^0 = 48{,}117 + 11{,}527 \cdot 10^{-3} T - 3{,}896 \cdot 10^5 T^{-2} + 2{,}083 \cdot 10^{-6} T^2$ (298–2290 К); $\Delta H^0_{возг}$ 424,3 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −548,0 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ −520,5 кДж/моль; S^0_{298} 72,00 Дж/(моль·К), для газа 235,35 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара над твердым BaO: $\lg p(\text{Па}) = 10{,}99 - 19700/T$ (1200–1700 К). BaO – диамагнетик (μ −0,13·10⁹). Теплопроводность 7,8–4,8 Вт/(м·К) (80–1100 К). Р-римость (мол. %) при 1200 °С в расплавах солей: в NaCl – 5,3, KCl – 3,4, Li_2SO_4 – 9,9, Na_2SO_4 – 7,6. Легко реагирует с водой, к-тами и CO_2. Получают BaO термич. разложеиием $BaCO_3$ при 700–900 °С или BaO_2 при 500–600 °С.

Прокаливанием BaO в парах Ba получают нестехиометрич. оксиды $Ba_{1+x}O$ – голубые кристаллы. Ур-ния зависимости x от давления пара Ba:

x(в мольных долях) $= 1{,}51 \cdot 10^{-5} p^{0{,}328}$ (в интервале давлений $4 \cdot 10^{-3}$–130 Па при 1473 К);

$x = 6{,}08 \cdot 10^{-5} p^{1{,}075}$ (в интервале 130–4270 Па при 1473 К). Нестехиометрич. оксиды – компоненты твердых р-ров (вместе с SrO и CaO), являющихся материалами оксидных катодов электронно-лучевых трубок, видиконов, фотоэлектрич. преобразователей тока и др. электронно-вакуумных устройств.

При нагр. BaO ок. 500 °С в среде O_2 получают пероксид BaO_2 – бесцв. кристаллы с гексагон. решеткой ($a = 0{,}534$ нм, $c = 0{,}677$ нм, пространств. группа $I4/mmn$); плотн. 4,96 г/см³; C_p^0 66,94 Дж/(моль·К), $\Delta H^0_{обр}$ −623,0 кДж/моль; $\Delta G^0_{обр}$ −575,27 кДж/моль; S^0_{298} 91,13 Дж/(моль·К). Выше 500 °С разлагается с выделением O_2; взаимод. с H_2SO_4, образуя H_2O_2. BaO_2 – источник чистого O_2, компонент пиротехн. составов, отбеливатель для тканей, бумаги.

Лит.: Ковтуиеико П. В., Хариф Я. Л., «Успехи химии», 1979, т. 48, в. 3, с. 448–80. *П. В. Ковтуненко.*

БА́РИЯ ПЕРОКСИ́Д, см. *Барий оксид.*

БА́РИЯ СУЛЬФА́Т $BaSO_4$, бесцв. кристаллы. До 1150 °С существует α-модификация с ромбич. решеткой ($a = 0{,}713$ нм, $b = 0{,}885$ им, $c = 0{,}544$ нм, пространств. группа $Pnma$); при 1150–1580 °С – β-модификация с кубич. решеткой; ΔH^0 перехода α → β 10 кДж/моль. Т. пл. 1580 °С; плотн. 4,50 г/см³; C_p^0 102,1 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 40 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −1459,0 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ −1348,0 кДж/моль; S^0_{298} 132,1 Дж/(моль·К). Практически не раств. в воде (0,000285 г в 100 г) и разб. к-тах; раств. в конц. H_2SO_4 и конц. р-рах щелочей, в содержащих NH_3 р-рах комплексона III, хлорной воде, р-рах HBr и HI и гидрокарбонатов щелочных металлов. Образует эвтектич. смеси с сульфатами Cs, K, Li, Na, Rb, Tl, $BaCl_2$, BaF_2. Хорошо поглощает рентгеновские лучи. Диамагнитеи.

Б. с. встречается в природе в виде минерала *барита*. Получают Б. с. из прир. залежей, взаимод. Na_2SO_4 или H_2SO_4 с р-римыми солями Ba, а также нагреваиием иа воздухе сульфонилата $Ba(H_2NC_6H_4SO)_2$. Сиитетич. $BaSO_4$ – иаполнитель бумаги, в т. ч. фотобумаги, картона, компонент литопона, белых минер. красок, весовая форма в хим. анализе, контрастиое ср-во при рентгенологич. исследовании пищевода, желудка и кишечника.

Лит. см. при статьях *Барий, Бария гидроксид.* *Т. Г. Ахметов.*

БА́РИЯ ТИТАНА́Т $BaTiO_3$, бесцв. кристаллы; т. пл. 1616 °С; при 11–121,5 °С существует тетрагои. модификация ($a = 0{,}3992$ им, $c = 0{,}4036$ им, $z = 1$, пространств. группа $P4/mmm$); плоти. 6,08 г/см³; C_p^0 102 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −1654 кДж/моль; S^0_{298} 108 Дж/(моль·К); температурный коэф. линейного расширения $(3{,}5 \pm 1{,}5) \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ (4–120 °С); твердость по шкале Мооса 4,0–5,2; в иитервале т-р от −273 до 121,5 °С обладает св-вами сегнетоэлектрика; точка Кюри ок. 120 °С; споитанная поляризация ~30 мкКл/см²; ρ 10^7–10^9 Ом·см; ε для спеченных образцов 100–1200, для монокристаллов – до 6000; tgδ 0,6–0,036 (для частот 10^2–$2{,}5 \cdot 10^{10}$ Гц). Кристаллы оптически прозрачны в области длин волн 0,4–7,0 мкм; показатель преломления обыкновенного луча 2,4164, необыкновенного – 2,3637 (для длиины волны 0,63 мкм). Известны также и др. кристаллич. модификации Б. т.: ниже −73 °С – гексагональная, от −73 до 11 °С – ромбическая, при 121,5–1460 °С – кубическая, выше 1460 °С – гексагоиальиая.

Б. т. ие раств. в воде, раств. в расплавах $BaCl_2$, KF, BaF_2. Взаимод. с неорг. к-тами. Получают Б. т. спеканием $BaCO_3$ с TiO_2 при 1300 °С. Монокристаллы выращивают из р-ров TiO_2 (65 мол. %) и $BaCO_3$ (35 мол. %) в расплавах $BaCl_2$ или BaF_2. Спеченный $BaTiO_3$ и его твердые р-ры с $PbZrO_3$ и др. применяют для изготовлеиия малогабаритных конденсаторов, пьезоэлементов, пироэлектрич. приемников лучистой энергии и др.

Лит.: Титанат бария, М., 1973; Бурснан Э. В., Нелинейиый кристалл. Титанат бария, М., 1974; Лайис М., Гласс А., Сегнетоэлектрики и родственные им материалы, пер. с англ., М., 1981; Кузьмииов Ю. С., Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением, М., 1982; Веневцев Ю. Н., Политова Е. Д., Иванов С. А., Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария, М., 1985 *В. М. Гармаш, А. А. Жашков.*

БА́РИЯ ФТОРИ́Д BaF_2, бесцв. кристаллы. До 970 °С устойчива α-фаза с кубич. кристаллич. решеткой типа флюорита ($a = 0{,}62001$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$); плотн. 4,893 г/см³; при 970 °С переходит в разупорядоченную фазу (ΔH^0 перехода 5,4 кДж/моль), при 1207 °С – в γ-фазу (ΔH^0 перехода 2,5 кДж/моль). Т. пл. 1368 °С, т. кип. ок. 2250 °С; C_p^0 71,0 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 17,5 кДж/моль; $\Delta H^0_{исп}$ 271 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −1187 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ −1136 кДж/моль; S^0_{298} 96,4 Дж/(моль·К). Ур-ния температурной зависимости давления пара над твердым и жидким BaF_2 соотв.: $\lg p(\text{Па}) = 12{,}67 - 18699/T$; $\lg p(\text{Па}) = 30{,}15 - 20100/T - 5{,}031 \lg T$ ($2061 \leqslant T \leqslant 2206$ К). Плохо раств. в воде (1,607 г/л при 20 °С), лучше – в водных р-рах HF, не раств. в орг. р-рителях. Выше 500 °С гидролизуется парами воды; с HF способен образовывать термически неустойчивые гидрофториды. Б. ф. встречается в природе в виде редкого минерала франкдиксонита. Получают взаимод. $BaCO_3$ с HF, NH_4HF_2 или их водными р-рами. Б. ф. – ком-

понент стекол, эмалей, флюсов, защитных покрытий на металлах, материал для ИК-оптики и лазеров (прозрачен в области 71430–833 $см^{-1}$); сорбент при очистке UF_6.

Б. ф. токсичен; ПДК 1 $мг/м^3$ (в пересчете на HF).

Э. Г. Раков.

БА́РИЯ ХЛОРИ́Д $BaCl_2$, бесцв. кристаллы. До 925 °С устойчива α-модификация с ромбич. решеткой (a = = 0,7823 нм, b = 0,9333 нм, c = 0,4705 нм, пространств. группа *Pnma*), при 925–961 °С – β-модификация с кубич. решеткой (пространств. группа *Fm3m*); ΔH^0 перехода α → β 17,36 кДж/моль. Т. пл. 961 °С, т. кип. 2047 °С; плотн. 3,856 $г/см^3$; C_p^0 75,14 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 15,9 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 241,4 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 844,0 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ – 795,8 кДж/моль; S^0_{298} 123,7 Дж/(моль·К). Диамагнитен. Р-римость в воде (г в 100 г): 31,7 (0 °С), 36,2 (20 °С), 58,7 (100 °С). Немного раств. в спирте, не раств. в эфире. С $AlCl_3$, LiCl, NaCl, $BaSO_4$, $BaTiO_3$, $BaWO_4$ образует эвтектич. смеси, с BaBr – непрерывный ряд твердых р-ров, с нек-рыми солями – соединения, напр. $CaCl_2 \cdot BaCl_2$, $2KCl \cdot BaCl_2$, $2CsCl \cdot BaCl_2$. Из водных р-ров кристаллизуется дигидрат – бесцв. кристаллы с моноклинной решеткой (a = = 0,7136 им, b = 0,1086 нм, c = 0,6738 нм, β = 91,08°, z = 4, пространств. группа $P2_1/n$); плотн. 3,097 $г/см^3$; $\Delta H^0_{обр}$ – 1446,4 кДж/моль; при 100 °С обезвоживается. Известен также моногидрат – бесцв. кристаллы с ромбич. решеткой (пространств. группа *Pmcn*).

Получают Б. х.: прокаливанием смеси баритового концентрата с коксом и $CaCl_2$ при 900–1000 °С ($BaSO_4 + 4C + CaCl_2 \rightarrow BaCl_2 + CaS + 4CO$); взаимод. BaS с соляной к-той, р-ром NaCl в соляной к-те, водными р-рами $MgCl_2$, NH_4Cl, Cl_2; р-цией BaC_2, $BaCO_3$, $Ba(OH)_2$ или $Ba(OOCCH_3)_2$ с соляной к-той. Б. х. – применяют в произ-ве пигментов (напр., баритового желтого $BaCrO_4$, касселевой зелени $BaMnO_4$), др. соед. Ba, в кач-ве добавки в электролиты при получении Mg, для закалки быстрорежущей стали (в виде расплавов смеси $BaCl_2$ с хлоридами щелочных и щел.-зем. металлов), как компонент керамики, реактив на ион SO_4^{2-}, для утяжеления и осветления кожи в кожевенной пром-сти, как зооцид.

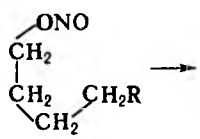
Б. х. токсичен; ПДК 0,5 $мг/м^3$.

Лит. см. при статьях *Барий, Бария гидроксид.* *Т. Г. Ахметов.*

БА́РТА РЕА́КЦИЯ, синтез ариларсоновых к-т или их солей взаимод. ароматич. солей диазония с арсенитами щелочных металлов, напр.:

$$ArN_2Cl + Na_3AsO_3 \rightarrow ArAs(O)(ONa)_2 + NaCl + N_2$$

Процесс обычно проводят в водном р-ре Na_2CO_3 (кат. – Cu, Ni, Co, соли этих металлов, Ag) при охлаждении. Избыток соли диазония приводит к образованию дн- или триариларсоновых к-т. Наличие электроноакцепторных заместителей в *орто-* и (или) *пара*-положениях в ароматич. ядре повышает выход ариларсоновых к-т, а в *мета*-положении – снижает, а иногда и исключает их образование.



Б. р. сопровождается рядом побочных процессов. Соли мышьяковистой к-ты могут восстанавливать соли диазония с образованием азо- и гидразосоединений, аминов и углеводородов. Иногда образуются диариларсиновые к-ты, триариларсиноксиды и фенолы. Кол-во побочных продуктов уменьшается при использовании в р-ции борфторидов арилдиазония ArN_2BF_4, к-рые устойчивее соответствующих галогенидов.

В нек-рых случаях Б. р. осуществляют в нейтральном водном р-ре без катализатора с использованием дикалиевой соли мышьяковистой к-ты, напр.:

$$C_6H_5N_2Cl + K_2HAsO_3 \rightarrow C_6H_5As(O)(OK)OH + KCl + N_2$$

В этих условиях также снижается кол-во побочных продуктов, особенно углеводородов (в приведенном примере бензола), образованию к-рых способствует увеличение pH реакц. среды. Выходы ариларсоновых к-т в Б. р. составляют обычно 40–60%.

Р-цию, подобную Б. р., осуществляют диазотированием ароматич. аминов в среде метанола или карбоновой к-ты и $AsCl_3$ в присут. CuCl:

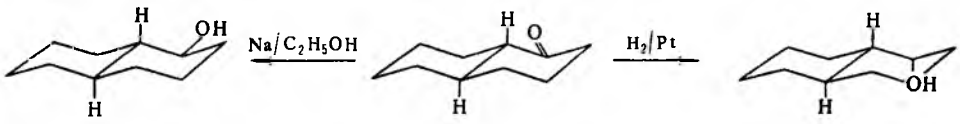
$$ArNH_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_2} ArN_2HSO_4 \xrightarrow{AsCl_3} \rightarrow ArAsCl_3(HSO_4) \xrightarrow{H_2O} ArAs(O)(OH)_2$$

Б. р. – осн. метод синтеза ароматич. соед. As. Она открыта Г. Бартом в 1910.

Лит.: Гамильтон К., Морган Дж., в сб.: Органические реакции, пер. с англ., сб. 2, М., 1950, с. 449–89; Samaan S., в кн.: Houben – Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd 13, Tl 8, Stuttg., 1978, S. 293–313, 330–33, 516–23.

Н. Э. Нифантьев.

БА́РТОНА ПРА́ВИЛА, устанавливают взаимосвязь условий восстановления карбонильной группы в замещенных циклогексанона с конфигурацией гидроксильной группы в образующемся спирте. Определяют лишь тенденцию селективности процесса, но не являются абсолютно строгими. Примеры Б. п.: каталитич. гидрирование в кислой среде приводит к преимущественному образованию аксиальной гидроксильной группы, а восстановление натрием в спирте – к экваториальной, напр.:



Б. п. широко используют для предсказания стереохим. хода восстановления кетонов до спиртов в ряду прир. терпеноидов и стероидов, а также соответствующих оксимов до аминов.

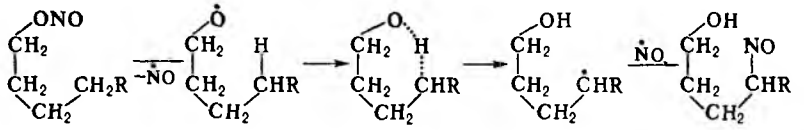
Правила предложены Д. Бартоном в 1953.

Н. С. Зефиров.

БА́РТОНА РЕА́КЦИЯ (Бартона перегруппировка), фотохим. перегруппировка алкилнитритов в нитрозоспирты с послед. превращением последних в оксимы или димеры:

где R = H, Alk, Ar. Процесс обычно осуществляют при охлаждении в инертном р-рителе и λ > 330 нм. В р-цию вступают соед., алкильная цепь к-рых содержит более трех атомов С и атом Н у δ-углеродного атома. Если у последнего отсутствует атом Н, то наблюдается диспропорционирование с образованием спиртов и карбонильных соединений.

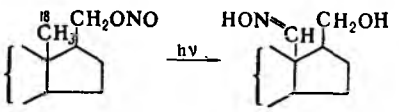
Б. р. протекает по свободнорадикальному механизму и включает стадию внутримолекулярной миграции атома Н в алкоксильном радикале (ф-ла I) через переходное состояние (II); нитрозосоединение III изомеризуется в оксим:



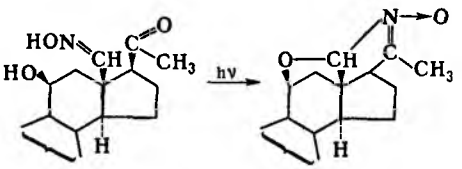
I II III

Р-ция протекает гладко только в тех случаях, когда возможно образование 6-членного циклич. переходного состояния. Если у δ-углеродного атома в исходном нитрите нет второго атома Н, то образуется также димер нитрозосоединения.

Б. р. широко используется для введения функц. групп в неактивные участки молекул стероидов, в частности в метильные группы в положениях 18 и 19, напр.:



Продукты Б. р. применяют как промежут. соед. в синтезе полициклич. нитронов, напр.:



Р-ция открыта Д. Бартоном в 1960.

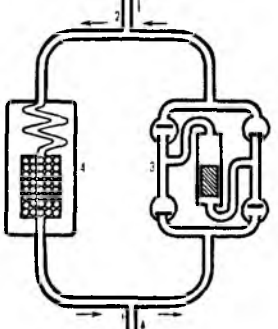
Лит.: Введение в фотохимию органических соединений, под ред. Г. О. Беккера, пер. с нем., Л., 1976, с. 200–204; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 379, 443–44, 447, 484, 615. *К. В. Вацуро.*

БАТОХРО́МНЫЙ СДВИГ, см. *Цветность органических соединений.*

БЕЗГРАДИЕ́НТНЫЙ РЕА́КТОР, лаб. прибор для измерения скоростей хим. р-ций; проточный реактор, в к-ром концентрации реагентов и т-ра одинаковы по всему реакц. пространству, благодаря чему скорость р-ции определяется наиб. просто. Условия в Б. р. называют режимом идеального смешения.

Для жидкофазных гомог. р-ций безградиентность проточного реактора осуществляется с помощью мешалки; при гомог. газовых р-циях достаточное перемешивание м. б. достигнуто тангенциальным вводом газовой смеси, вызывающим вращение содержимого реактора.

Кинетика газовых гетерогенно-каталитич. р-ций обычно сложна, поэтому применение к их исследованию Б. р. дает большие преимущества. Для этого М. И. Темкиным и др. в 1950 был предложен проточно-циркуляц. метод. На схеме проточно-циркуляц. системы (см. рис.) *1* и *2* – вход и выход газовой смеси для протока сквозь систему, *3* – циркуляц. насос с электромагн. приводом поршня, *4* – печь и реактор с катализатором. Скорость циркуляции должна значительно (напр., в 50 раз) превышать скорость протока; этим обеспечивается практич. отсутствие градиентов концентраций и т-ры по слою зерен катализатора. Чтобы не было градиентов внутри пористых зерен катализатора, зерна должны быть достаточно малы. С др. стороны, измерения с крупными зернами



позволяют определить влияние на процесс макроскопич. факторов, что важно для техн. катализа.

Имеются проточно-циркуляц. установки для высоких давлений. Разработан ряд конструкций Б. р. для атмосферного и высоких давлений, в к-рых под действием поршня газовая смесь совершает возвратно-поступат. движение сквозь слой катализатора. Применяют также реакторы, в к-рых зерна катализатора помещены во вращающуюся корзинку, и такие, в к-рых зерна катализатора беспорядочно движутся в результате вибрации реактора.

Если скорость р-ции в Б. р., соответствующая составу находящейся в нем смеси, устанавливается быстро, то при постоянном расходе смеси, после того как через систему прошел объем смеси, в 5–7 раз больший своб. объема системы, р-ция практически становится стационарной. При стационарной р-ции в Б. р. количество n_B в-ва В, образующееся за время t, равно $[B]V - [B]^0V^0$, где $[B]^0$ и $[B]$ – концентрация в-ва В на входе и на выходе, V^0 и V – объемы смеси, входящей в систему и выходящей из нее за время t. Скорость образования в-ва В $r_B = n_B/t\varphi$, где φ – объем или пов-сть реакц. пространства в зависимости от того, гомогенна р-ция или гетерогенна. Можно также принять величину φ равной массе или объему слоя зерен катализатора, тогда r_B будет характеризовать активность единицы массы катализатора или единицы объема слоя. Для р-ции, идущей в неск. направлениях, определяют скорости образования ключевых в-в.

Скорость р-ции в Б. р. отвечает концентрации в-в в смеси, выходящей из системы. Изменяя подачу в-в на входе, можно по значениям скорости р-ции при разл. концентрациях на выходе непосредственно судить о кинетике р-ции и определять кинетич. константы. Отпадает надобность в интегрировании кинетич. ур-ний или дифференцировании опытных данных (в отличие от загрузочных и трубообразных реакторов). Т. наз. дифференциальный реактор, т. е. проточный реактор с малой степенью превращ. исходных в-в, не равноценен Б. р., поскольку не позволяет исследовать влияние продукта р-ции на ее скорость (иногда употребляют как синоним Б. р. термин «дифференциальный реактор»). Б. р., предназначенный для исследования р-ции в нестационарных условиях, должен иметь по возможности малый объем.

Лит.: Темкин М. И., «Кинетика и катализ», 1962, т. 3, в. 4, с. 509; Корнейчук Г. П., в кн.: Проблемы теории и практики исследований в области катализа, под ред. В. А. Ройтера, К., 1973, с. 203; Jankowski H. [u. a.], «Chem. Techn.», 1978, Bd 30, № 10, S. 441; № 11, S. 555. *М. И. Темкин.*

БЕЗОТХО́ДНЫЕ ПРОИЗВО́ДСТВА в хим. технологии (безотходная технология), осуществляются по оптим. технол. схемам (см. *Оптимизация*) с замкнутыми (рециркуляционными) материальными и энергетич. потоками, не имеют сточных вод (бессточные произ-ва), газовых выбросов в атмосферу и твердых отходов (безотвальные произ-ва). Термин «Б. п.» носит условный характер, т. к. в реальных условиях из-за несовершенства совр. технологии невозможно полностью исключить все отходы и воздействие произ-ва на окружающую среду. При Б. п. наиболее рационально используются прир. и вторичные сырьевые ресурсы и энергия с миним. ущербом для окружающей среды.

В концепцию безотходности произ-ва значит. вклад внесли советские ученые (А. Е. Ферсман, Н. Н. Семенов, И. В. Петрянов-Соколов, Б. Н. Ласкорин и др.). По аналогии с прир. экологич. системами Б. п. базируются на техногенном круговороте в-в и энергии. Необходимость в создании Б. п. возникла в 50-х гг. 20 в. в связи с истощением мировых прир. ресурсов и загрязнением биосферы в результате бурного развития, наряду с химизацией с. х-ва и ростом транспорта, ведущих отраслей энергетики и обрабатывающей пром-сти (переработка нефти, хим. пром-сть, ядерная энергетика, цветная металлургия и др.).

Согласно представлениям Д. И. Менделеева (1885), мерой совершенства произ-ва является кол-во отходов. С разви-

тием науки и техники каждое произ-во все более приближается к безотходному. На данном этапе к Б. п. относятся, по существу, малоотходные произ-ва, в к-рых только небольшая часть сырья превращ. в отходы. Последние подвергают захоронению, обезвреживанию или направляют на длит. хранение с целью их утилизации в перспективе. В малоотходных произ-вах выбросы вредных в-в не превышают ПДК, а также уровня, при к-ром предотвращаются необратимые экологические изменения (см. *Охрана природы*).

Осн. направления создания малоотходных произ-в на отдельном предприятии или в целом пром. регионе: экологически безопасная подготовка и комплексная переработка сырья в сочетании с очисткой вредных выбросов, утилизацией отходов, оптим. использованием энергии, водо- и газооборотных циклов; применение т. наз. коротких (малостадийных) технол. схем с макс. извлечением целевых и побочных продуктов на каждой стадии; замена периодич. процессов непрерывными с использованием автоматизир. систем управления ими и более совершенного оборудования; широкое вовлечение в произ-во вторичных ресурсов.

Развитие хим., нефтеперерабатывающей, нефтехим. и ряда др. отраслей пром-сти связано с разработкой т. наз. энерготехнол. схем – систем большой единичной мощности. Последние наряду с макс. использованием сырья и энергии обеспечивают высокоэффективную очистку сточных вод и газовых выбросов в атмосферу благодаря применению безводных технол. процессов, водо- и газооборотных (включая воздухооборотные) циклов, к-рые экологически и экономически целесообразнее, чем соотв. прямоточное водоснабжение и *газов очистка* до санитарных норм.

Оптим. использованне сырьевых ресурсов достигается их комплексной переработкой. Примеры: хим. переработка твердых топлив (см. *Коксохимия*), нефти (см. *Нефтепереработка*), апатито-нефелиновых, фосфорнто-апатитовых, полиметаллич. руд и т. д. Напр., при комплексной переработке апатито-нефелиновых руд помимо фосфатов получают также др. ценные продукты. Так, в СССР впервые в мире разработана и осуществлена технология переработки нефелинов – отходов обогащения апатитов. В результате на 1 т глинозема получают 0,2–0,3 т K_2CO_3, 0,60–0,75 т Na_2CO_3 и 9–10 т цемента. Такая технология в сочетании с замкнутым водооборотом и эффективной очисткой газов печей спекания и цементного произ-ва обеспечивает миним. колво отходов. Прогрессивный метод азотнокислотного разложения фосфоритов и апатитов при получении сложных удобрений (напр., нитроаммофоски) исключает образование фосфогипса – многотоннажного отхода произ-ва этих удобрений сернокислотным способом. Наряду с азотно-фосфорными или азотно-фосфорно-калийными удобрениями получают $SrCO_3$, $CaCO_3$, CaF_2, NH_4NO_3, оксиды РЗЭ и др. важные продукты.

Оптим. использование энергоресурсов достигается рациональным расходованием их для технол. нужд на разл. стадиях произ-ва, а также утилизацией теплоты низкого потенциала (50–150 °С) для обеспечения комфортных условий труда в пром. и непроизводств. помещениях, для коммунально-бытового горячего водоснабжения, отопления, вентиляции, кондиционирования воздуха, обогрева теплиц, водоемов и т. д. Наиб. эффективно в хим. пром-сти энергоресурсы используют в совр. энерготехнол. схемах произ-в NH_3, слабой HNO_3 и карбамида.

Прогрессивная форма организации Б. п. – комбинирование разных технол. схем. Для хим. пром-сти особенно характерно применение отходов осн. произ-ва в кач-ве сырья вновь организуемых подчиненных произ-в. Так, произ-во NH_3 совмещают, используя его отход – CO_2, с произ-вом карбамида на одном хим. предприятии. Др. типичный пример – объединение хим. предприятия по произ-ву H_2SO_4 с металлургическим, на отходах к-рого (флотационном колчедане и отходящих печных газах, содержащих SO_2) оно базируется. Важная роль в утилизации твердых вторичных сырьевых ресурсов принадлежит пром-сти строит. материалов. Напр., доменные шлаки (практнчески полностью) и фосфогипс применяют для произ-ва цемента, шлакоситаллов, минер. ваты, шлаковой пемзы, гипсовых вяжущих и т. д.

Создание Б. п. особенно эффективно на основе принципиально новых технол. процессов. Пример – бескоксовый, бездоменный метод получения стали, при к-ром из технол. схемы исключены стадии, в макс. степени влиявшие на загрязнение окружающей среды: доменный передел, произ-во кокса и агломерата. Такая технология обеспечивает значит. снижеиие выбросов в атмосферу SO_2, пыли и др. вредных в-в, позволяет втрое уменьшить потребление воды и практически полностью утилизировать все твердые отходы.

Перспективно также применение, напр., в *гидрометаллургии* сорбционных, сорбционно-экстракционных и экстракционных процессов, к-рые обеспечивают высокую избирательность извлечения разл. компонентов, эффективную очистку сточных вод и отсутствие газовых выбросов в атмосферу. Так, экстракционные процессы используют для извлечения и разделения, напр., Ta и Nb, РЗЭ, Tl и In, а также при получении Au высокой чистоты (см. также *Выщелачивание*).

Важную роль в создании Б. п. играет совершенствование аппаратурного оформления технол. процессов. Так, переход произ-ва аммиака на агрегаты большой единичной мощности, воздушное охлаждение и турбокомпрессоры дал возможность наряду с улучшением использования тепловой энергии снизить расход оборотной воды (с 550 до 50–60 $м^3$ на 1 т NH_3), кол-во CO и оксидов в выхлопных газах до концентраций, предусмотренных санитарными нормами.

Мембранная аппаратура (см. *Мембранные процессы разделения*) позволяет осуществить водооборот (напр., в целлюлозно-бумажном произ-ве); почти полностью извлекать синтезированный микроорганизмами белок из культуральных жидкостей в микробиол. пром-стн; очищать сточные воды от избыточных кол-в щелочей и к-т, не применяя трудоемкие операции их нейтрализации (напр., в хим. и химико-металлургич. произ-вах), от радиоактивных отходов (напр., на атомных электростанциях), от вредных для окружающей среды ПАВ и т. д.

Работы по созданию Б. п. интенсивно проводятся во всех промышленно развитых странах. Проблемы Б. п. нашли отражение в ряде международных соглашений, постановлениях партии и правительства СССР по вопросам охраны окружающей среды.

Лит.: Кафаров В. В., Принципы создания безотходных химических производств, М., 1982; Безотходное промышленное производство. Организация безотходных производств, М., 1983; Ласкорин Б. Н., Барский Л. А., Персиц В. З., Безотходная технология переработки минерального сырья. Системный анализ, М., 1984.

Г. А. Ягодин.

БЕЗЫЗЛУЧА́ТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХО́ДЫ, см. *Квантовые переходы.*

БЕЙЛЬШТЕ́ЙНА ПРО́БА (р-ция Бейльштейна), способ обнаружения атомов Cl, Br и I в орг. соединениях. Основан на способности CuO при высокой т-ре разлагать галогенсодержащие орг. соед. с образованием галогенидов Cu(II):

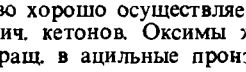
$$RHal + CuO \rightarrow CuHal_2 + CO_2 + H_2O$$

Анализируемую пробу наносят на конец предварительно прокаленной медной проволоки (или в смеси с CuO на платиновый шпатель) и нагревают в несветящемся пламени горелки Бунзена. При налични в пробе галогенов образующиеся $CuHal_2$ восстанавливаются до CuHal, к-рые, испаряясь, окрашивают пламя: CuCl и CuBr – в сине-зеленый цвет, CuI – в зеленый. Фторорг. соед. не окрашивают пламя, т. к. CuF нелетуч. В зависимости от содержания галогенов окрашивание исчезает мгновенно или наблюдается в течение 1–2 с. Предел обнаружения галогенсодержащего соед. менее 0,1 мкг. Р-ция неизбирательна; мешают нитрилы, мочевина, тиомочевина, нек-рые производные пиридина, карбоновые к-ты, ацетилацетон и др. При наличии щелочных и щел.-зем. металлов пламя рассматривают через синий светофильтр.

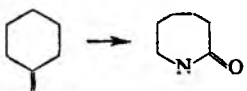
Способ предложен Ф. Ф. Бейльштейном в 1872. Разработаны модификации Б. р. для анализа газообразных и летучих в-в.

Лит.: Файгль Ф., Капельный анализ органических веществ, пер. с англ., М., 1962, с. 109–15; Mázor L., Analytical chemistry of organic halogen compounds, Bdpst, 1975, p. 61–65. *М. М. Бузланова.*

БЕКМАНА ПЕРЕГРУППИРО́ВКА, изомеризация кетоксимов в N-замещенные амиды карбоновых к-т под действием кислотных агентов:

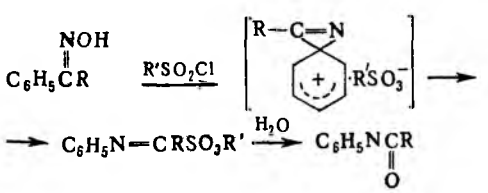


Р-ция экзотермична. Кислотными агентами служат полифосфорные к-ты, пентахлорид и пентаоксид фосфора, хлорангидриды сульфокислот, карбоновых к-т и др. Процесс обычно проводят в пиридине, этиловом эфире или бензоле; скорость его сильно возрастает с ростом полярности р-рителя. Р-ция одинаково хорошо осуществляется с оксимами алифатич. и ароматич. кетонов. Оксимы жирноароматич. кетонов всегда превращ. в ацильные производные ароматич. аминов. В случае циклич. кетонов происходит расширение цикла, напр.:

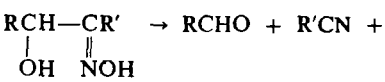


Б. п. стереоспецифична: всегда мигрирует радикал, находящийся в *транс*-положении к гидроксилу. Конфигурация атомов С в R′ сохраняется.

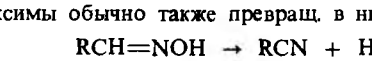
Установлено, что перегруппировываются не сами кетоксимы, а продукты их взаимод. с реагентами. Так, в случае ацилирующих агентов образуется ацильное производное, последующий распад к-рого происходит с разрывом связи N—O и синхронной миграцией R′. Для жирноароматич. оксимов постулировано промежут. образование производных азирина:



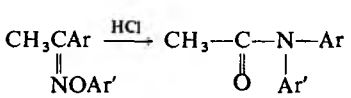
Бекмановский перегруппировкой 2-го рода (перегруппировкой Вернера, фрагментацией, или расщеплением, по Бекману) называют расщепление связи С—С в кетоксимах с образованием нитрилов. Это особенно характерно для оксимов α-гидроксикетонов:



Альдоксимы обычно также превращ. в нитрилы:



Аналогично оксимам перегруппировываются простые и сложные эфиры оксимов (перегруппировка Бекмана–Чепмена), напр.:



Б. п. родственна перегруппировкам Гофмана, Курциуса и Шмидта, в к-рых орг. радикал также мигрирует от С к N. Эта р-ция используется для пром. получения ε-капролактама из циклогексаноноксима, ацильных производных ароматич. аминов, а также для определения строения кетонов (путем превращ. их в амиды или нитрилы и далее в к-ты).

Перегруппировка открыта Э. Бекманом в 1886.

Лит.: Киуияиц И. Л., Фабричный Б. П., в кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 3, М., 1954, с. 139–243; Донарума Л. Г., Хельдт В. З., в кн.: Органические реакции, пер. с англ., сб. 11, М., 1965, с. 7–166; Виниик М. И., Зарахани Н. Г., «Успехи химии», 1967, т. 36, с. 167–98; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd 10, Tl 4, Stuttg.–N. Y., 1968, S. 228. *А. Н. Кашин.*

БЕ́ЛАЯ СА́ЖА, см. *Кремния диоксид.*

БЕЛКИ, высокомол. прир. полимеры, построенные из остатков аминокислот, соединенных амидной (пептидной) связью —CO—NH—. Каждый Б. характеризуется специфич. аминокислотной последовательностью и индивидуальной пространств. структурой (конформацией). На долю Б. приходится не менее 50% сухой массы орг. соед. животной клетки. Функционирование Б. лежит в основе важнейших процессов жизнедеятельности организма. Обмен в-в (пищеварение, дыхание и др.), мышечное сокращение, нервная проводимость и жизнь клетки в целом неразрывно связаны с активностью *ферментов* – высокоспецифич. катализаторов биохим. р-ций, являющихся белками. Основу костной и соединительной тканей, шерсти, роговых образований составляют структурные Б. (см., напр., *Коллаген*). Они же формируют остов клеточных органелл (митохондрий, мембран и др.). Расхождение хромосом при делении клетки, движение жгутиков, работа мышц животных и человека осуществляются по единому механизму при посредстве Б. сократительной системы (см., напр., *Актин, Миозин*). Важную группу составляют *регуляторные белки*, контролирующие биосинтез Б. и нуклеиновых к-т. К регуляторным Б. относятся также пептидно-белковые *гормоны*, к-рые секретируются эндокринными железами. Информация о состоянии внеш. среды, разл. регуляторные сигналы (в т. ч. гормональные) воспринимаются клеткой с помощью спец. *рецепторных белков*, располагающихся на наружной пов-сти плазматич. мембраны. Эти Б. играют важную роль в передаче нервного возбуждения и в ориентированном движении клетки (хемотаксисе). В активном транспорте ионов, липидов, сахаров и аминокислот через биол. мембраны участвуют транспортные Б., или *белки-переносчики*. К последним относятся также гемоглобин и миоглобин, осуществляющие перенос кислорода. Преобразование и утилизация энергии, поступающей в организм с питанием, а также энергии солнечного излучения происходят при участии Б. биоэнергетич. системы (напр., *родопсин, цитохромы*). Большое значение имеют пищевые и запасные белки (см., напр., *Казеин, Проламины*), играющие важную роль в развитии и функционировании организмов. Защитные системы высших организмов формируются защитными Б., к к-рым относятся *иммуноглобулины* (ответственны за иммунитет), Б. *комплемента* (ответственны за лизис чужеродных клеток и активацию иммунологич. ф-ции), Б. системы свертывания крови (см., напр., *Тромбин, Фибрин*) и противовирусный Б. *интерферон*.

По составу Б. делят на простые, состоящие только из аминокислотных остатков, и сложные. Сложные могут включать ионы металла (металлопротеиды) или пигмент (хромопротеиды), образовывать прочные комплексы с липидами (*липопротеины*), нуклеиновыми к-тами (*нуклеопротеиды*), а также ковалентно связывать остаток фосфорной к-ты (фосфопротеиды), углевода (*гликопротеины*) или нуклеиновой к-ты (геномы нек-рых вирусов). В соответствии с формой молекул Б. подразделяют на глобулярные и фибриллярные. Молекулы первых свернуты в компактные глобулы сферич. или эллипсоидной формы, молекулы вторых образуют длинные волокна (фибриллы) и высокоасимметричны. Большинство глобулярных Б., в отличие от фибриллярных, растворимы в воде. Особую группу составляют мембранные (амфипатические) Б., характеризующиеся неравномерным распределением гидрофильных и гидрофобных (липофильных) участков в молекуле: погруженная в биол. мембрану часть глобулы состоит преим. из липофильных аминокислотных остатков, а выступающая из мембраны – из гидрофильных.

Историческая справка. Первые работы по выделению и изучению белковых препаратов были выполнены еще

в 18 в., однако в тот период исследования Б. носили описательный характер. В нач. 19 в. были сделаны первые анализы элементного состава Б. (Ж. Л. Гей-Люссак, Л. Ж. Тенар, 1810), положившие начало систематич. аналит. исследованиям, в результате к-рых было установлено, что все белковые в-ва близки не только по внеш. признакам и св-вам, но и по элементному составу. Важное следствие этих работ – создание первой теории строения белковых в-в (Г. Я. Мульдер, 1836), согласно к-рой все Б. содержат общий гипотетич. радикал – «протеин», имеющий эмпирич. ф-лу $C_{40}H_{62}N_{10}O_{12}$ и связанный в разл. пропорциях с атомами серы и фосфора. Получив вначале всеобщее признание, эта теория привлекла интерес к аналит. исследованиям Б., совершенствованию препаративных методов белковой химии. В этот период были разработаны простейшие приемы выделения Б. путем экстракции р-рами нейтральных солей и осаждения, получены первые кристаллич. Б. (гемоглобин, нек-рые растит. Б.), для анализа Б. стали использовать кислотный и щелочной гидролиз.

Создание теории протеина совпало по времени с формированием представлений о функции Б. в организме. В 1835 Й. Я. Берцелиус высказал идею о важнейшей ф-ции Б. – биокаталитической. Вскоре были открыты первые протеолитич. ферменты – пепсин (Т. Шванн, 1836) и трипсин (Л. Корвизар, 1856). Открытие протеаз стимулировало интерес биохимиков к физиологии пищеварения, а следовательно, и к продуктам переваривания Б. К сер. 19 в. было показано, что под действием протеолитич. ферментов Б. распадаются на близкие по св-вам фрагменты, получившие назв. пептонов (К. Леман, 1850).

Важное событие в изучении Б. – выделение из белкового гидролизата аминокислоты глицина (А. Браконно, 1820). К кон. 19 в. было изучено большинство аминокислот, входящих в состав Б., синтезирован аланин (А. Штреккер, 1850). В 1894 А. Коссель высказал идею о том, что осн. структурными элементами Б. являются аминокислоты.

В нач. 20 в. значит. вклад в изучение Б. был внесен Э. Фишером, впервые применившим для этого методы орг. химии. Путем встречного синтеза Э. Фишер доказал, что Б. построены из остатков α-аминокислот, связанных амидной (пептидиой) связью. Он также выполнил первые амииокислотные анализы Б., дал правильное объяснение протеолизу.

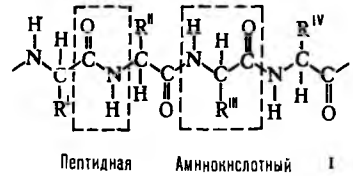
В 20–40-е гг. получили развитие физ.-хим. методы анализа Б. Седиментационными и диффузионными методами были определены мол. массы многих Б., получены данные о сферич. форме молекул глобулярных Б. (Т. Сведберг, 1926), выполнены первые рентгеноструктурные анализы аминокислот и пептидов (Дж. Д. Бернал, 1931), разработаны хроматографич. методы анализа (А. Мартин, Р. Синг, 1944). Существенно расширились представления о функциональной роли Б.: был выделен первый белковый гормон – инсулин (Ф. Бантинг, Ч. Г. Бест, 1922), антитела были идентифицированы как фракция γ-глобулинов (1939) и тем самым обнаружена новая ф-ция Б. – защитная. Важным этапом явилось открытие ферментативной ф-ции мышечного миозина (В. А. Энгельгардт, М. Н. Любимова, 1939) и получение первых кристаллич. ферментов (уреазы – Дж. Б. Самнер, 1926; пепсина – Дж. Х. Нортроп, 1929; лизоцима – Э. П. Абрахам, Р. Робинсон, 1937).

В нач. 50-х гг. была выдвинута идея о трех уровнях организации белковых молекул (К. У. Линдерстрём-Ланг, 1952) – первичной, вторичной и третичной структурах. Определены первичные структуры инсулина (Ф. Сенгер, 1953) и рибонуклеазы (К. Анфинсен, С. Мур, К. Хёрс, У. Стайн, 1960). По данным рентгеноструктурного анализа были построены трехмерные модели миоглобина (Дж. Кендрю, 1958) и гемоглобина (М. Перуц, 1958) и, т. обр., доказано существование в Б. вторичной и третичной структур, в т. ч. α-спирали, предсказанной Л. Полингом и Р. Кори в 1949–51.

В 60-е гг. в химии Б. интенсивно развивалось синтетич. направление: были синтезированы инсулин (Х. Цан, 1963, П. Кацоянис, 1964, Ю. Ван и др., 1965) и рибонуклеаза А (Б. Меррифилд, 1969). Дальнейшее развитие получили аналит. методы: стал широко использоваться автоматич. аминокислотный анализатор, созданный С. Муром и У. Стайном в 1958, существенно модифицированы хроматографич. методы, до высокой степени совершенства доведен рентгеноструктурный анализ, сконструирован автоматич. прибор для определения последовательности аминокислотных остатков в Б. – секвенатор (П. Эдман, Г. Бэгг, 1967). Благодаря созданию прочной методич. базы стало возможным проводить широкие исследования аминокислотной последовательности Б. В эти годы была определена структура неск. сотен сравнительно небольших Б. (до 300 аминокислотных остатков в одной цепи), полученных из самых разл. источников как животного, так и растит., бактериального, вирусного и др. происхождения. Среди них – протеолитич. ферменты (трипсин, химотрипсин, субтилизин, карбоксипептидазы), миоглобины, гемоглобины, цитохромы, лизоцимы, иммуноглобулины, гистоны, нейротоксины, Б. оболочек вирусов, белково-пептидные гормоны и др. В результате были созданы предпосылки для решения актуальных проблем энзимологии, иммунологии, эндокринологии и др. областей физ.-хим. биологии.

В 70–80-е гг. наиб. прогресс был достигнут при изучении Б. – регуляторов матричного синтеза биополимеров (в т. ч. Б. рибосом), сократительных, транспортных и защитных Б., ряда мембранных Б. (в т. ч. Б. биоэнергетич. систем), рецепторных Б. Большое внимание уделялось дальнейшему совершенствованию методов анализа Б. Значительно повышена чувствительность автоматич. анализа аминокислотной последовательности Б. (Б. Витман-Либольд, Л. Худ). Широкое применение нашли новые методы разделения Б. и пептидов (жидкостная хроматография высокого давления, биоспецифич. хроматография). В связи с разработкой эффективных методов анализа нуклеотидной последовательности ДНК (А. Максам и У. Гилберт, Ф. Сенгер) стало возможным использовать полученную при таком анализе информацию и при определении первичной структуры Б. В результате установлена структура ряда Б., доступных в ничтожно малых кол-вах (интерферон, ацетилхолиновый рецептор), а также Б. большой мол. массы (фактор элонгации G, гликогенфосфорилаза, β-галактозидаза, коллаген, β- и β′-субъединицы РНК-полимеразы, содержащие соотв. 701, 841, 1021, 1028, 1342 и 1407 аминокислотных остатков). Успехи структурного анализа позволили вплотную приступить к определению пространств. организации и молекулярных механизмов функционирования надмолекулярных комплексов, в т. ч. рибосом, хроматина (нуклеосом), митохондрий, фагов и вирусов. Существ. результаты получены в эти годы советскими учеными: определена первичная структура аспартатаминотрансферазы (1972), бактериородопсина (1978), животиого родопсина (1982), нек-рых рибосомальных Б., фактора элонгации G (1982), важнейшего фермента – РНК-полимеразы (1976–82), иейротоксинов и др.

Строение белковых молекул. Практически все Б. построены из 20 α-аминокислот, принадлежащих, за исключением глицина, к L-ряду. Аминокислоты соединены между собой пептидными связями, образованными карбоксильной и α-аминогруппами соседних амииокислотиых остатков (см. ф-лу I):



I

Белковая молекула может состоять из одной или неск. цепей, содержащих от 50 до неск. сотен (иногда – более тысячи) аминокислотных остатков. Молекулы, содержащие менее 50 остатков, часто относят к *пептидам*. В состав мн. молекул входят остатки цистина, дисульфидные связи к-рых ковалентно связывают участки одной или неск. цепей.

В нативном состоянии макромолекулы Б. обладают специфич. конформацией. Характерная для даиного Б. конфор-

мация определяется последовательностью аминокислотных остатков и стабилизируется водородными связями между пептидными и боковыми группами аминокислотных остатков, а также гидрофобными и электростатич. взаимодействиями. Большое влияние на конформацию оказывают взаимод. Б. с компонентами среды (вода, липиды и др.), в к-рой они функционируют.

Различают четыре уровня организации белковых молекул. Последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи наз. *первичной структурой*. Все Б. различаются по первичной структуре; потенциально возможное их число практически неограничено. Термин «*вторичная структура*» относится к типу укладки полипептидных цепей. Наиб. часто встречающиеся типы – правая α-спираль и β-структура. Первая характеризуется планарностью пептидной группы; водородные связи между CO- и NH-группами пептидной цепи замыкают циклы из 13 атомов (рис. 1). На 1 виток α-спирали приходится 3,6 остатка аминокислот, шаг спирали – 0,544 нм. Значительно менее энергетически выгодны правые 3_{10}- и π-спирали, содержащие соотв. 3 и 4,4 аминокислотных остатка на 1 виток, а также 10 и 16 атомов в циклах, образованных водородными связями. 3_{10}-Спирали встречаются сравнительно редко и образуют только очень короткие участки, к-рые обычно располагаются на концах α-спиралей. Предсказанные теоретически правые π-спирали, а также левые α-, 3_{10}- и π-спирали в Б. не обнаружены.

В случае β-структуры, или структуры складчатого листа, полипептидные цепи растянуты, уложены параллельно друг другу и связаны между собой водородными связями. Остов цепи не лежит в одной плоскости, а вследствие небольших изгибов при α-углеродных атомах образует слегка волнистый слой. Боковые группы располагаются перпендикулярно плоскости слоя. В Б. обнаружены два вида β-структуры: с параллельным и антипараллельным направлениями цепей (рис. 2). Частный случай β-структуры – β-изгиб, обеспечивающий поворот пептидной цепи на угол ок. 180° на протяжении отрезка, содержащего 4 аминокислотных остатка; 1-й и 4-й остатки соединены водородной связью. Относительное содержание α-спиральных участков и β-структур может широко варьировать. Существуют Б. с преобладанием α-спиралей (ок. 75% в миоглобине и гемоглобине), тогда как осн. тип структуры многих фибриллярных Б., в т. ч. фиброина шелка и кератина волос, – β-структура. У многих Б. содержание α- и β-структурных участков незначительно, однако и в этих случаях полипептидные цепи укладываются в пространстве строго определенным, характерным для каждого Б. образом.

Под *третичной структурой* Б. понимают расположение его полипептидной цепи в пространстве. Существ. влияние на формирование третичной структуры оказывают размер, форма и полярность аминокислотных остатков. В молекулах глобулярных Б. большая часть гидрофобных остатков скрыта внутри глобулы, а полярные группировки располагаются на ее пов-сти в гидратированном состоянии. Однако ситуация не всегда настолько проста. Связывание белка с др. молекулами, напр. фермента с его субстратом или коферментом, почти всегда осуществляется с помощью небольшого гидрофобного участка на пов-сти глобулы. Область контакта мембранных Б. с липидами формируется преим. гидрофобными остатками. Третичная структура многих Б. составляется из иеск. компактных глобул, наз. доменами (рис. 3). Между собой домены обычно бывают связаны «*тонкими перемычками*» – *вытянутыми полипептидными цепями*. Пептидные связи, расположенные в этих цепях, расщепляются в первую очередь при обработке Б.

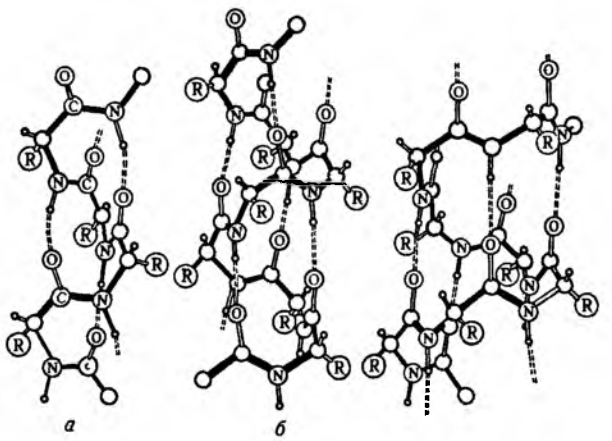


Рис. 1. Спиральные конформации полипептидных цепей: *а* – 3_{10}-спираль, *б* – α-спираль, *в* – π-спираль (пунктирные линии – водородные связи).

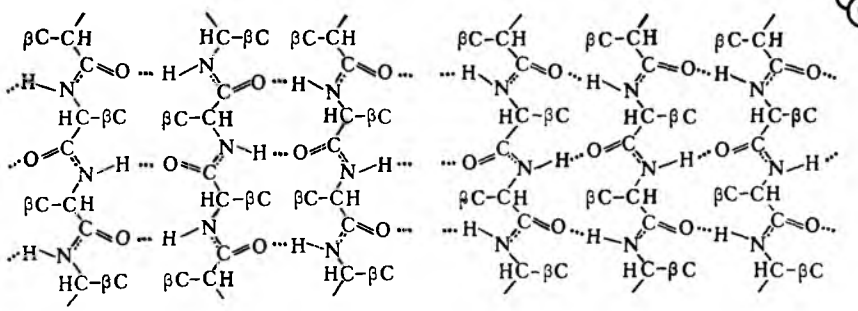


Рис. 2. Схематич. изображение β-структур: слева – антипараллельный, справа – параллельный складчатый лист.

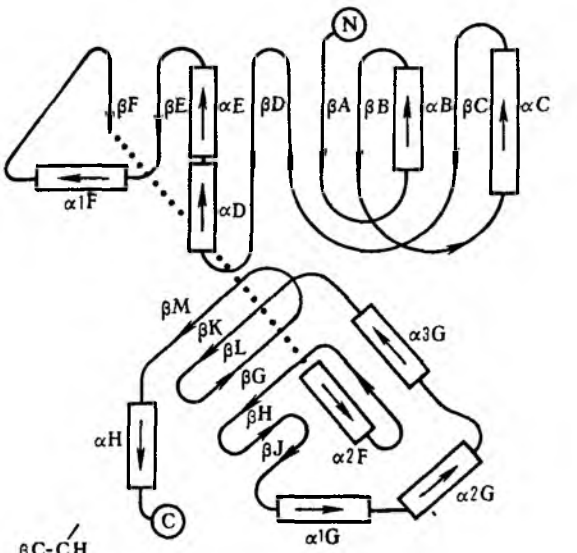


Рис. 3. Схематич. изображение трехмерной структуры малатдегидрогеназы. Участки α-спиралей (от αB до αH) и β-структур (от βA до βM) представлены соотв в виде прямоугольников и прямых линий со стрелками. Структура состоит из двух отчетливо различимых глобулярных областей (доменов). Участок полипептидной цепи, соединяющий домены между собой, показан точечной линией.

протеолитич. ферментами, тогда как отдельные домены м. б. достаточно устойчивы к протеолизу.

Термин «четвертичная структура» относится к макромолекулам, в состав к-рых входит неск. полипептидных цепей (субъединиц), не связаниых между собой ковалентно. Такая структура отражает способ объединения и расположения этих субъединиц в пространстве. Между собой отдельные субъединицы соединяются водородными, ионными, гидрофобными и др. связями. Изменение pH и ионной силы р-ра, повышеиие т-ры или обработка детергентами обычно приводят к диссоциацин макромолекулы на субъединицы. Этот процесс обратим: при устранении факторов, вызывающих диссоциацию, может происходить самопроизвольная реконструкция исходной четвертичиой структуры. Явление носит общий характер: по принципу самосборки функционируют многие биол. структуры. Способность к самосборке свойственна и отдельным фрагментам Б.–доменам. Более глубокие изменения конформации Б. с нарушением третичной структуры наз. денатурацией.

Свойства. Физ.-хим. св-ва Б. определяются их высокомол. природой, компактностью укладки полипептидных цепей и взаимным расположеинем остатков аминокислот. Мол. масса варьирует от 5 тыс. до 1 млн., а константы седиментации – от 1 до 20 (и выше). Средний уд. объем белковых молекул – 0,70–0,75 $см^3/г$, а константы диффузии – 10^{-6}–10^{-8} $см^2/с$. Максимум поглощения Б. в УФ-области спектра, обусловленный наличием ароматич. аминокислот, находится вблизи 280 нм. Возбуждение электронов атома азота пептидной группы вызывает резкое увеличение поглощения при 185–240 нм. В ИК-области спектра Б. поглощают за счет CO- и NH-групп при 1600 и 3100–3300 $см^{-1}$.

В р-рах Б. амфотерны. Изоэлектрич. точки Б. могут иметь значеиия от < 1,0 (у пепсина) до 10,6 (у цитохрома *c*) и выше. Боковые группы аминокислотных остатков способны вступать во многие р-ции. Б. дают ряд цветных р-ций, обусловленных наличнем определенных аминокислотных остатков или хим. группировок. К важнейшим из них отиосятся: *биуретовая реакция* (пептидные связи), *ксантопротеиновая реакция* (ароматич. ядра остатков тирозина, триптофана, феиилаланина), *Адамкевича реакция* (индольное кольцо триптофана), *Миллона реакция* (фенольный радикал тирозина), *Паули реакция* (имидазольное кольцо гистидина), *Сакагучи реакция* (гуанидиновая группа аргинина) и *нингидриновая реакция* (аминогруппа).

Выделение. Один из первых этапов выделения Б.–получение соответствующих органелл (рибосом, митохондрий, ядер, цитоплазматич. мембраны) с помощью дифференциального центрифугироваиия. Далее Б. переводят в растворимое состояние путем экстракции буферными р-рами солей и детергентов, иногда – неполярными р-рителями. Затем применяют фракционное осаждение неорг. солями [обычно $(NH_4)_2SO_4$], этанолом, ацетоном или путем изменения pH, ионной силы, т-ры. Для предотвращення денатурации работу проводят при пониж. т-ре (ок. 4 °C); с целью исключения протеолиза используют ингибиторы протеаз, нек-рые Б. стабилизируют полиоламн, иапр. глнцерином. Дальнейшую очистку проводят по схемам, специально разработанным для отдельных Б. или группы гомологичных Б. Наиб. распространенные методы разделения – гель-проникающая хроматография, ионообменная и адсорбц. хроматография; эффективные методы – жидкостная хроматография высокого разрешения и *аффинная хроматография*.

Критерий чистоты Б.–гомогенность при электрофорезе, хроматографии и ультрацентрифугировании. Одноцепочечный Б. должен быть гомогенным при N- и C-концевом анализе (см. ниже). Примесь сопутствующих ферментов определяют с помощью спецнфич. субстратов; высокую чувствительность имеют иммунохим. методы (обычно до 10^{-3} мкг/мл примесного антигена).

Методы исследования первичной структуры. Знание первичной структуры Б.–осиова для определения его вторичной и третичной структур, выясиеиия расположения функц. групп в активном центре Б. и построения модели его функционирования. Исследование первичной структуры мутантных Б. позволяет на молекулярном уровне характеризовать различия между штаммами микроорганизмов, фагов и вирусов, выяснять молекулярные причины генетич. болезней. Данные по первичной структуре используют при установлении и проверке таксономич. взаимоотношений между разл. видами живых организмов, построеиии филогенетич. древа и анализе хода биол. эволюции.

Для определения аминокислотной последовательиости Б. прежде всего разделяют его полипептидные цепи (если макромолекула состоит из неск. цепей). Затем определяют аминокислотный состав цепей, N- и C-коицевые аминокислотные остатки и амнокислотные последовательности. Полипептидные цепи подвергают спецнфич. расщеплению протеолитич. ферментами или хим. реагентами. Смесь образовавшихся фрагмеитов разделяют и для каждого из них определяют аминокислотный состав и аминокислотную последовательность. При необходимости крупные фрагменты дополнительно расщепляют к.-л. способом на более мелкие. Порядок расположения фрагментов выясняют путем расщепления молекулы Б. по др. связям и анализа образующихся при этом «перекрывающихся» фрагментов.

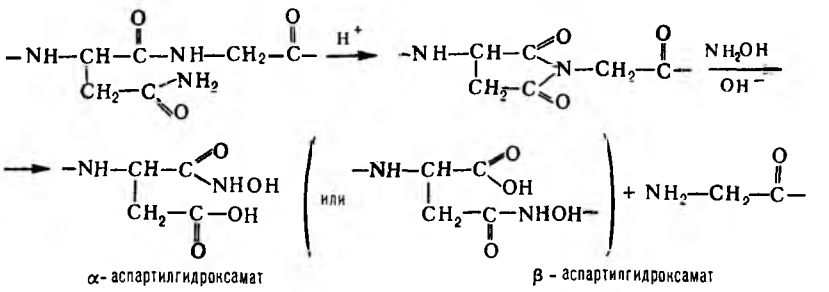
Анализ аминокислотного состава включает полный гидролиз исследуемого Б. или пептида и количеств. определение всех аминокислот в гидролизате. Для гидролиза обычно используют 5,7 н. водный р-р HCl, а при анализе содержания триптофана – 4 н. метансульфоновую к-ту, содержащую 0,2% 3-(2-аминоэтил)индола, или кипячение со щелочью. Количеств. определение аминокислот в гидролизате проводят с помощью аминокислотного анализатора. В большинстве таких приборов смесь амнокислот разделяют на ионообменных колонках, детекцию осуществляют спектрофотометрически по р-ции с нингидрином или флуориметрически с использованием флуорескамина или *о*-фталевого диальдегида. В последнем случае можно анализировать до 0,1–0,05 нмоль аминокислоты.

Наиб. распространенне для определения N-концевых остатков находит дансильный метод. Его первая стадия – присоединение дансилхлорида (1-диметиламинонафталин-5-сульфохлорида) к непротонированной α-аминогруппе с образованием дансилпептида (ДНС-пептида). Затем последний гидролизуют 5,7 н. р-ром HCl при 105 °C, в результате чего освобождается N-концевая α-ДНС-аминокислота, к-рая обладает интенсивной флуоресценцией в УФ-области спектра; для ее идентификации достаточно 0,1–0,5 нмоля в-ва.

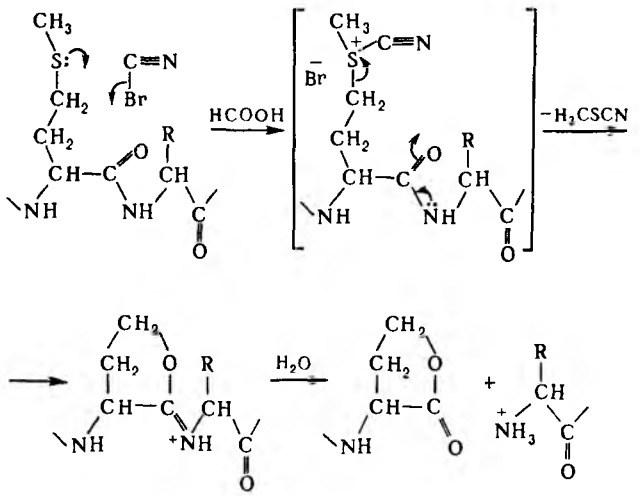
Для определения C-концевых остатков чаще всего используют ферментативный гидролиз карбоксипептидазами, к-рые специфически расщепляют пептидные связи, образованные С-коицевыми остатками. Поскольку после отщепления концевых остатков фермент атакует послед. пептидные связи, измереннe скорости отщепления отдельных аминокислот позволяет анализировать также и С-концевую аминокислотную последовательность.

Важнейший этап в определении первичной структуры Б.–расщепление макромолекулы на пептидные фрагменты. Среди ферментативных методов расщепления наиб. широко используется гидролиз трипсином. Трипсии обладает уникальной субстратной специфичностью: гидролизует исключительно связи, образованные карбоксильными группами осн. аминокислот – лизина и аргинина. Введение заместителей в боковые цепи лизина или аргинина препятствует гидролизу по остаткам модифициров. аминокислот и позволяет гидролизовать макромолекулы избирательно только по остаткам аргинина или лизииа. Особенно часто используется модификация остатков лизина с послед. гидролизом Б. по остаткам аргиинна. Модифицирующие агенты – ангидриды дикарбоновых к-т (янтарной, малеиновой и цитраконовой). Из др. протеолитич. ферментов широко применяется протеаза из Staphylococcus aureus (гидролизует связи, образованные карбоксильными группами остатков глутаминовой к-ты, а в нек-рых случаях и остатков

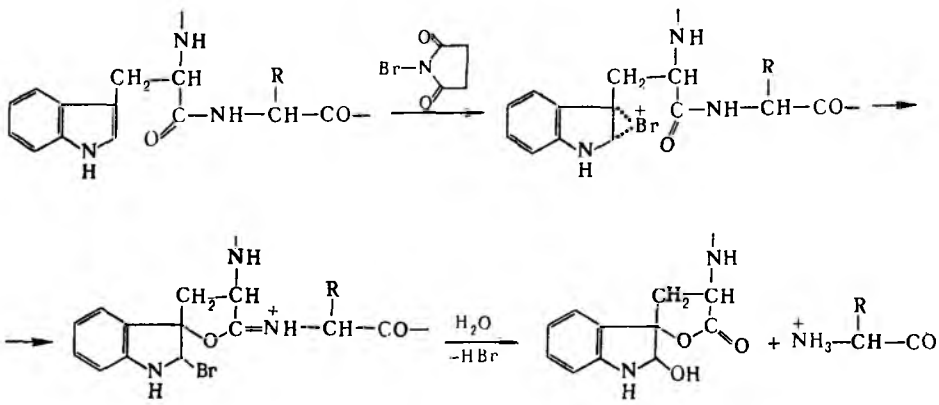
аспарагиновой к-ты), а также химотрипсин и термолизин. Последние ферменты обладают более широкой специфичностью. Химотрипсин катализирует гидролиз пептидных связей, образованных карбоксильными группами ароматич. аминокислот – тирозина, фенилаланина и триптофана. С меньшей скоростью гидролизуются связи лейцина, метионина и гистидина. Термолизин преим. расщепляет связи, образованные аминогруппой остатков с гидрофобной боковой цепью (изолейцин, лейцин, валин, фенилаланин, тирозин, триптофан).



Из химических методов расщепления Б. наиболее специфичный и чаще всего применяемый – бромциановое расщепление по остаткам метионина (выход 90–100%):



Для расщепления Б. по карбонильной группе остатка триптофана используют N-бромсукцинимид или более селективный 2-(2-нитрофенилсульфенил)-3-метил-3-броминдол (BNPS-скатол) (выход 10–50%):



Гидроксиламин расщепляет пептидные связи между остатками аспарагина и глицина. При его взаимод. с циклич. имидом ангидроаспартилглицина, спонтанно образующегося из аспарагинилглицина, в щелочной среде происходит расщепление пептидной цепи с образованием смеси α- и β-аспартилгидроксаматов:

В ряде случаев для расщепления Б. используется метод частичного кислотного гидролиза. Наиб. чувствительны к действию к-т аспартильные пептидные связи и особенно связь аспартил – пролил.

При выборе методов разделения пептидов учитывают физ.-хим. свойства, кол-во и длину молекул разделяемых соединений. Для первичного фракционирования смесей коротких пептидов, содержащих до 15–20 аминокислотных остатков, в большинстве случаев используют ионообменную хроматографию на катионитах. Дальнейшее разделение и очистку проводят с помощью хроматографии и электрофореза на бумаге или пластинках с тонким слоем целлюлозы или силикагеля.

Осн. сложность при фракционировании молекул крупных пептидов (более 20 аминокислотных остатков) – их св-во слипаться в водных р-рах друг с другом с образованием высокомол. агрегатов, не поддающихся разделению. Для предотвращения агрегации в буферные р-ры вводят мочевину (до 8 М), гуанидинийхлорид (до 6 М) или детергенты (додецилсульфат Na); разделение часто проводят с помощью гель-проникающей хроматографии и ионообменной хроматографии. Эффективный метод разделения – жидкостная хроматография высокого разрешения на носителях с обращенной фазой. Для селективного выделения пептидов, несущих химически активные группировки, м. б. использована хемоспецифич. (ковалентная) хроматография, основанная на образовании ковалентной связи пептида с носителем. Напр., для выделения цистеинсодержащих пептидов используют р-цию тиол-дисульфидного обмена, с помощью к-рой пептиды через дисульфидный мостик присоединяются к модифицированному 2,2′-дипиридилдисульфидом носителю. Ковалентно связанные с носителем цистеинсодержащие пептиды м. б. легко элюированы при послед. обработке β-меркаптоэтанолом.

Осн. метод исследования аминокислотной последовательности пептидов и Б. – хим. деградация с помощью фенилизотиоцианата. Этот метод позволяет последовательно отщеплять N-концевые аминокислотные остатки в виде фенилтиогидантоинов, к-рые абсорбируют свет в УФ-области с максимумом поглощения 265–270 нм. Для их идентификации наиб. часто используют тонкослойную хроматографию, жидкостную хроматографию высокого давления, а также масс-спектрометрию. Широкое применение нашел также метод, сочетающий последовательную деградацию пептида по Эдману (см. *Эдмана деградация*) с анализом N-концевых аминокислотных остатков в ви-

де их дансильных производных. Достоинство метода – его высокая чувствительность.

Для непосредственного анализа первичной структуры Б. обычно используют секвенатор – прибор, к-рый с высокой эффективностью осуществляет последовательное автоматич. отщепление N-концевых аминокислотных остатков путем деградации Б. по методу Эдмана. Все р-ции проводятся в цилиндрич. стеклянном стаканчике, вращающемся с постоянной скоростью в атмосфере инертного газа (рис. 4). Образец Б. распределяется на стенках стаканчика в виде тонкой пленки. Оптимизация процесса и тщательная очистка используемых реагентов и растворителей позволили поднять общий выход реакции до 95% и выше. Наилучшие объекты для секвенатора – Б. и пептиды, содержащие в своем составе от 60 до 200 аминокислотных остатков; для таких соединений обычно удается определять последовательность 30–35 (в ряде случаев 40–50) остатков.

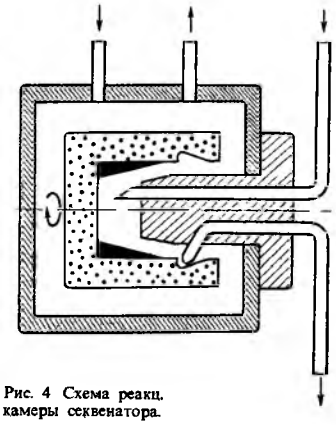
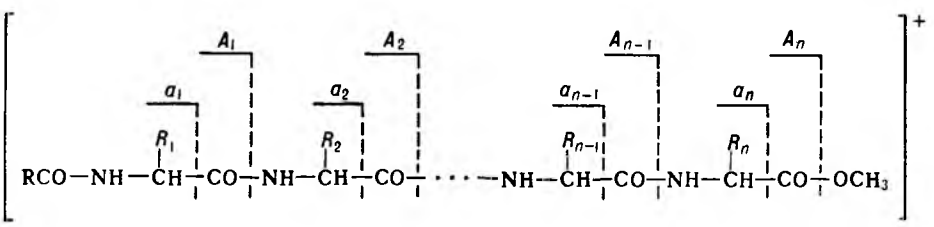


Рис. 4 Схема реакц. камеры секвенатора.

Для анализа коротких пептидов более эффективен подход, заключающийся в их ковалентном присоединении к нерастворимому носителю. Этот принцип положен в основу твердофазного секвенатора, где реакц. «сосудом» служит хроматографич. колонка, с носителем к-рой ковалентно связан исследуемый пептид. Через колонку последовательно пропускают реагенты и р-рители. Носителями чаще всего служат полистирол и пористое стекло. В кач-ве функц. группы, реагирующей с пептидом, обычно используется алифатич. или ароматич. аминогруппа. Для присоединения к носителю пептидов, образующихся в результате бромциаиового расщепления, используют высокую реакц. способность С-концевого лактона гомосерина. Лизинсодержащие пептиды м. б. присоединены за счет ε-аминогруппы путем конденсации с *п*-фенилендиизотиоцианатом. Остальные пептиды присоединяют по С-концевой карбоксильной группе карбодиимидным методом. Третье поколение приборов – газофазные секвенаторы, в к-рых образец наносится на небольшой (диаметр ок. 5 мм) диск из пористого стеклянного волокна, а все реагенты подаются в газовой фазе. Таким способом анализируют микроколичество в-ва (< 100 пкмоль).

При определении аминокислотной последовательности пептидов находит применение также масс-спектрометрия. В этом случае используется способность ионизиров. молекул пептидов распадаться по т. наз. аминокислотному типу фрагментации, заключающемуся в разрыве CO—NH или C_α—CO связей:



Идентификация в масс-спектре пиков, соответствующих фрагментам $A_1 \ldots A_n$ или $a_1 \ldots a_n$, дает информацию о строении пептида.

Наиб. сложные проблемы возникают при изучении первичной структуры мембранных Б., а также Б., выделяемых в ничтожно малых кол-вах или имеющих большую мол. массу (> 100 000). Ряд этих проблем решен благодаря разработке быстрых и эффективных методов анализа нуклеотидной последовательности ДНК. Поскольку первичная структура любого Б. закодирована в нуклеотидной последовательности соответствующего ей участка ДНК, то определение последней позволяет с помощью генетич. кода автоматически устанавливать и соответствующую аминокислотную последовательность. При этом оказалось особенно эффективным параллельное изучение первичных структур Б. и ДНК. Такой подход резко ускоряет проведение исследований и значительно повышает достоверность результатов.

Методы изучения пространственной структуры. При изучении пространств. структуры Б. существует два принципиальных подхода: исследование в р-ре и в кристаллич. состоянии. Осн. метод, дающий непосредственную информацию о пространств. расположении атомов в молекуле Б., – рентгеноструктурный анализ. Он применим только для хорошо кристаллизующихся Б. При этом наряду с кристаллом нативного Б. необходимо получать производные, содержащие тяжелые атомы, к-рые были бы изоморфными исходному Б., т. е. давали бы подобные кристаллич. структуры. Тяжелый атом вводится в молекулу Б. при «вымачивании» кристалла в соответствующем р-ре или в процессе кристаллизации. Иногда используют хим. модификацию Б., напр. *п*-хлормеркурийбензоатом по SH-группам.

Интерпретация карт электронной плотности молекулы значительно облегчается при знании аминокислотной последовательности. Однако далеко не каждый Б. удается получить в кристаллич. состоянии. Необходимое условие кристаллизации – сохранение нативной конформации, к-рая часто реализуется лишь в условиях, приближеиных к физиологическим. В частности, Б., входящие в состав нуклеопротеидных комплексов (рибосома, вирусы), хорошо кристаллизуются только в составе таких комплексов. С помощью обычного рентгеновского излучения проводить анализ таких гигантскнх образований сложно. В этих случаях используют синхротронное рентгеновское излучение, интенсивность к-рого может быть на два порядка выше. Вследствие этого резко сокращается время эксперимента по регистрации дифракц. отражений, а также снижается кол-во исследуемого в-ва. Ряд мембранных Б. кристаллизуется в условиях нативного липидного окружения с образованием т. наз. «двухмерных» кристаллов, представляющих из себя регулярно упакованные молекулы Б. в бислойной липидной мембране. При изучении двухмерных кристаллов используют электронную микроскопию и электронографию.

Во мн. случаях хорошие результаты получают, применяя нейтронографию. Нейтроны, имея низкую энергию, в отличие от рентгеновских лучей не разрушают кристаллы Б., в результате чего можно получить полный набор дифракц. данных от одного кристалла. С использованием этого метода удается локализовать в структуре Б. отдельные атомы водорода, а также расположение молекул кристаллизац. воды.

В общем случае конформация Б. в кристалле может отличаться (обычно весьма незначительно) от конформации в р-ре. Поэтому наряду с исследованием кристаллов проводят изучение Б. и в его прир. среде. Существует набор методов исследования пространств. структуры Б. в р-ре. Нанб. часто используемые – оптич. методы (УФ-, ИК- и Раман-спектроскопия, круговой дихроизм, флуоресценция), ЯМР и ЭПР. Ни одним из этих методов в отдельности, как правило, невозможно определить конформацию Б, тогда как их комбинация в ряде случаев дает информацию, к-рая сравнима по ценности с рентгеноструктурным анализом.

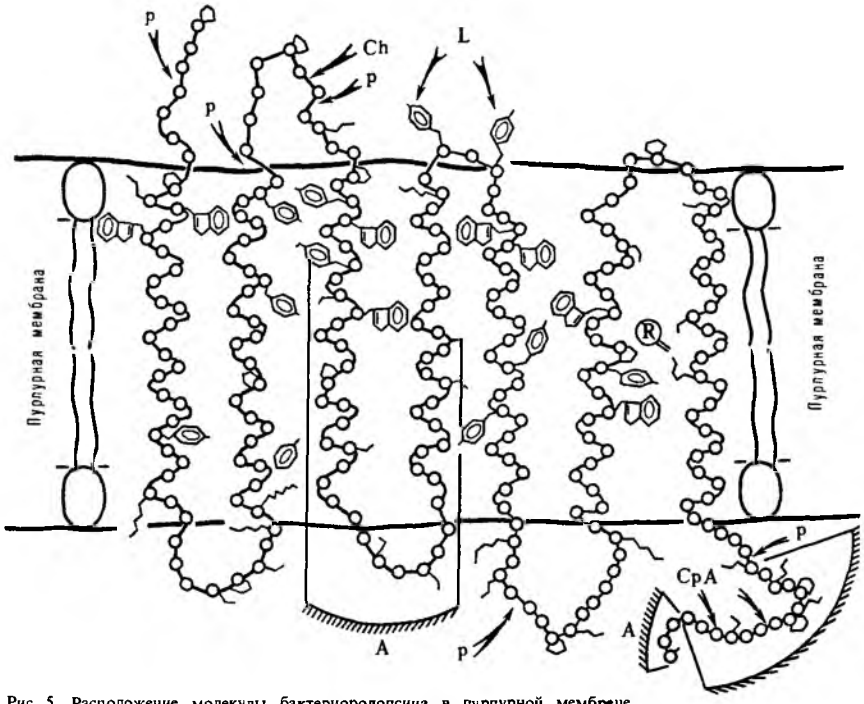


Рис. 5 Расположение молекулы бактериородопсина в пурпурной мембране. Участки полипептидной цепи, доступные для иодирования лактопероксидазой – L, *протеолиза папаином* – P, *химотрипсином* – Ch *и карбоксипептидазой* A – CpA. A – антигенные детерминанты.

Оптич. методы позволяют следить за изменениями конформации Б. в процессе функционирования или при изменении окружающих условий. Комбинация этих методов дает информацию об относит. содержании в Б. элементов вторичной структуры, о расположении остатков триптофана относительно пов-сти белковой глобулы и о конфигурации связей C—S—S—C в дисульфидных мостиках.

Прямую информацию о пространств. строении Б. в р-ре дает метод ЯМР. Совр. методики ЯМР-спектроскопии позволяют проводить практически полное отнесение сигналов в спектрах пептидов и небольших Б. (с мол. м. до 10.000) к определенным ядрам в молекуле. Использование гомоядерных ($^1H—^1H$) и гетероядерных ($^1H—^{13}C$) констант спин-спинового взаимод. дает возможность определять торсионные углы ф, ψ и ω осн. полипептидной цепи и торсионный угол χ′ боковых цепей аминокислотных остатков. С помощью ядерного эффекта Оверхаузера, сдвиговых и уширяющих реагентов (ионы парамагн. металлов, спиновые метки) измеряют расстояния между отдельными ядрами молекулы. Т. обр. для пептидов и небольших Б. удается определить пространств. структуру с разрешением до 0,3–0,4 нм. Несомненное достоинство ЯМР-спектроскопии – *возможность получать информацию о динамике* пространств. структуры молекулы Б.

Модификация Б. реагентами, несущими своб. радикал (спиновая метка) или флуоресцентную группировку, позволяет судить о хим. окружении модифицируемой группы, а *при наличии в Б. двух таких меток – измерить расстояние* между ними.

Теоретически возможно предсказывать в общем виде пространств. строение Б., исходя из его аминокислотной последовательности. Такого рода расчеты проводят с помощью ЭВМ на *основании закономерностей, выведенных* в результате статистич. обработки данных для Б. с установленной пространств. структурой. В ряде случаев расчетные методы дают удовлетворительные результаты, к-рые помогают интерпретировать данные, полученные др. методами.

При исследовании пространств. структуры Б. часто используют ограниченный протеолиз, проводящийся в мягких неденатурирующих условиях, в к-рых гидролизуются исключительно пептидные связи, находящиеся на пов-сти глобулы Б. Таким путем получают информацию о доменной структуре Б. В случае мембранных Б. этим методом удается различить участки полипептидной цепи, расположенные внутри мембраны и на ее пов-сти (рис. 5). Аналогичную по характеру, но значительно более детальную информацию получают при изучении взаимод. Б. и их отдельных фрагментов с антителами.

Синтез. Биосинтез Б. происходит в результате *трансляции* в субклеточных частицах – *рибосомах*, представляющих собой сложный рибонуклеопротеидный комплекс. Информация о первичной структуре Б. «хранится» в соответствующих генах – участках ДНК – в виде последовательности нуклеотидов. В процессе *транскрипции* эта информация с помощью фермента – ДНК-зависимой РНК-полимеразы – передается на матричную рибонуклеиновую к-ту, к-рая, соединяясь с рибосомой, *служит матрицей для синтеза* Б. Выходящие из рибосомы синтезированные полипептидные цепи, самопроизвольно сворачиваясь, принимают присущую данному Б. конформацию, а также подвергаются *модификации благодаря* р-циям разл. функциональных групп аминокислотных остатков и расщеплению пептидных связей (см. *Модификация белков*).

Хим. синтез широко применяют для получения пептидов, в т. ч. биологически активных гормонов и их разнообразных аналогов, используемых для изучения взаимосвязи структуры и биол. функции, а также пептидов, несущих антигенные детерминанты разл. Б. и применяемых для приготовления соответствующих вакцин. Первые хим. синтезы Б. в 60-е гг. (инсулина овцы и рибонуклеазы S), осуществленные в р-ре с помощью тех же методов, к-рые используют при синтезе пептидов, были связаны с чрезвычайно большими сложностями. В каждом случае требовалось провести сотни хим. р-ций и окончательный выход Б. был очень низок (менее 0,1%), в результате чего полученные препараты не удалось очистить. Позже были синтезированы нек-рые химически чистые Б., в частности инсулин человека (П. Зибер и др.) и нейротоксин II из яда среднеазиатской кобры (В. Т. Иванов). Однако до сих пор хим. синтез Б. представляет весьма сложную проблему и имеет скорее теоретич., чем практич. значение. Более перспективны методы *генетической инженерии*, к-рые позволяют наладить пром. получение практически важных Б. и пептидов.

Значение белков в питании. Б. – необходимая составная часть продуктов питания. Проблема пищевого Б. стоит очень остро. По данным Международной организации по продовольствию и с. х-ву при ООН больше половины человечества не получает с пищей необходимого кол-ва Б. Недостаток Б. в пище вызывает тяжелое заболевание – квашиоркор.

В процессе пищеварения Б. подвергаются гидролизу до аминокислот, к-рые и всасываются в кровь. Пищ. ценность Б. зависит от их аминокислотного состава, содержания в них т. наз. незаменимых аминокислот, не синтезирующихся в организмах (для человека незаменимы триптофан, лейцин, *изолейцин, валин, треонин, лизин, метионин и фенилаланин*). В питательном отношении растит. Б. менее ценны,

чем животные; они беднее лизином, метнонином и триптофаном, труднее перевариваются. Один из путей решения проблемы – добавление в растит. пищу синтетич. аминокислот. Наряду с этим выводят новые сорта растений, содержащие гены, ответственные за синтез недостающих аминокислот. Перспективно использование для этого методов генетич. инженерии. Чрезвычайно важное значение имеет широкое внедрение пром. *микробиологического синтеза*, напр. выращивание дрожжей на гидролизном этиловом спирте, прир. газе или иефти. Получаемые при этом белково-витаминные концентраты (БВК) используют в качестве добавок к корму с.-х. животных. Исследования советских микробиологов и технологов (Г. К. Скрябин и др.) послужили осиовой для производства БВК в СССР в крупиых масштабах.

Лит.: Бэйли Дж., Методы химии белков, пер. с англ., М., 1965; Новые методы анализа аминокислот, пептидов и белков, пер. с англ., М., 1974; Дэвени Т., Гергей Я., Аминокислоты, пептиды и белки, пер. с англ., М., 1976; Шамин А. Н., История химии белка, М., 1977; Уайт А. [и др.], Основы биохимии, т. 1–3, пер. с англ., М., 1981; Ленинджер А., Основы биохимии, т. 1–3, пер. с англ., М., 1975; Якубке Х.-Д., Ешкайт Х., Аминокислоты, пептиды, белки, пер. с нем., М., 1985; Advances in protein chemistry, v. 1–33, N. Y., 1944–79; Methods in enzymology, v. 11, ed. by S. P. Colowick, N. O. Kaplan, N.Y.–L., 1967; то же, v. 25, pt B, ed. by C. H. W. Hirs, S. N. Timasheff, N.Y.–L., 1972; Protein sequence determination. A sourcebook of methods and techniques, ed. by S. B. Needleman, 2 ed., B., 1975; The proteins, ed. by H. Neurath, R. L. Hill, 3 ed., 1–4, N. Y.–[a. o.], 1975–79; Methods in protein sequence analysis, ed. by M. Elzinga, Clifton, 1982. *Ю. А. Овчинников.*

БЕЛКИ́-ПЕРЕНО́СЧИКИ (транспортные белки), участвуют в переносе метаболитов, нонов и др. в-в по руслу крови, во внеклеточных тканевых жидкостях, а также внутрь клеток через биол. мембраны. Б.-п., локалнзованные в биол. жидкостях (см. табл.), участвуют в переносе в-в, плохо р-римых в воде – жирных к-т, билирубина, нек-рых стероидов, ионов Fe и Cu, а также O_2 и CO_2. Липопротеины плазмы переиосят липиды в виде белок-липидных комплексов. Самые легкие липопротеины – хиломикроны, 98% к-рых составляют нейтральные и кислые липиды и холестерин. Содержание Б.-п. в плазме крови и др. биол. жидкостях колеблется от 1–2 мг (трансюртин) до 3500–4500 мг (альбумин) на 100 мл.

К мембраиным Б.-п. отиосятся белки систем трансмембранного переноса сахаров, аминокислот и др. метаболитов. Эти белки интегрированы в составе биол. мембран. Во мн. случаях мембранные Б.-п. образуют системы транспорта, в к-рых отдельные ф-ции разделеиы между разиыми белками. Так, у бактерий в систему транспорта аминокислот и нек-рых углеводов входят по крайней мере по два белка – один, выполняющий ф-ции рецепции субстрата (связывающий белок), другой – осуществляющий собственно перенос (транслокацию) в-ва через мембрану. Для нек-рых организмов, особенио для бактерий, характерно присутствие неск. систем траиспорта одного и того же в-ва. Так, транспорт глюкозы у Escherichia coli осуществляется не менее чем пятью разными системами.

Несколько особняком стоят *липидпереносящие белки*, к-рые обнаружены как в мембранных структурах, так и в плазме крови. Они переносят лишь определенный тип фосфолипидов и участвуют в построении биол. мембран.

К Б.-п. можно отиести также иек-рые ферменты и ферментные системы. Так, у бактерий моносахариды переносятся фосфоэнолпируват-зависимой системой, включающей низкомол. белок – переносчик фосфатной группы с фосфоэнолпирувата на сахар и два фермента, один из к-рых, повидимому, выполняет ф-цин транслокации фосфорилированиого сахара. Другой фермент (*γ-глутамилтрансфераза*) участвует в транспорте аминокислот в клетках животных. Предполагается, что нек-рые пептиды вовлечены в траиспорт аминокислот через мембрану энтероцитов (клетки эпителия кишечника). Хорошо изучена роль Na–K-зависимой *аденозинтрифосфатазы* в переносе протонов и Ca-зависимой аденозинтрифосфатазы в транспорте Ca^{2+}. Важную роль играют Б.-п., образующие ионные каиалы в нервных волокнах.

Большинство Б.-п. плазмы крови и нек-рые мембранные – гликопротеины. Для нек-рых Б.-п. известна первичная структура, а для неск. представителей (*гемоглобин*, преальбумин, арабинозосвязывающий белок) – пространственная. Доказательство участия Б.-п. в транспорте у бактерий и дрожжей основаны гл. обр. на изучении дефектиых по траиспорту мутаитов. Кинетика транспорта с участием Б.-п. характеризуется явлением насыщения. Коистанты комплексообразования Б.-п.–субстрат обычно лежат в области 10^6 M^{-1}, для периплазматич. связывающих белков достигают 10^8 M^{-1}. Механизм комплексообразования известен для ограниченного числа Б.-п. Наиб. полно изучено связывание O_2 гемоглобином. Полифуикциональные Б.-п. имеют неск. центров связывания для разл. транспортируемых в-в. Напр., в *альбумине* участки связывания жирных к-т, глутатиона, билирубина и нек-рых ионов расположены на разных субдомеиах. Связывание арабинозы арабинозосвязывающим белком происходит на границе двух доменов.

Недостаточное содержание нек-рых Б.-п. в организме – причина ряда заболеваний. Известны миогочисленные генетически обусловленные заболевания, связанные с изменением структуры гемоглобина (напр., серповидная аиемия). Понижение уровня церулоплазмина при болезни Вильсоиа приводит к накоплению Cu в мозге и печени и нарушению работы этих оргаиов.

Лит.: Никольский Н. Н., Трошин А. С., Траиспорт сахаров через клеточные мембраны, Л., 1973; Антонов В. К., Александров С. Л., «Биоорганическая химия», 1977, т. 3, № 5, с. 581–99; Котык А., Яначек К., Мембранный транспорт, пер. с англ., М., 1980. *В. К. Антонов.*

БЕЛОУ́СОВА – ЖАБОТИ́НСКОГО РЕАКЦИЯ, протекающее в автоколебат. режиме каталитич. окисление разл. восстановителей бромноватой к-той $HBrO_3$. При этом наблюдаются колебания концеитраций окисленной и восстановленной форм каталнзатора и иек-рых промежут. продуктов. Р-ция идет в кислом водном р-ре; в кач-ве катализаторов используют ионы металлов переменной валентиости, напр. Се или Мп, в кач-ве восстановителей – малоновую к-ту, ацетилацетон и др. Б.–Ж. р. – наиб. изученная гомогеиная *колебательная реакция*, открытие к-рой стимулировало резкий рост исследоваиий хим. колебаний и привело к созданию новой области хим. кинетики.

СВОЙСТВА БЕЛКОВ-ПЕРЕНОСЧИКОВ

Белок-переносчик	Переносимое в-во	Мол. м·10^{-3}
Белки-переиосчики биологических жидкостей		
Преальбумин	Тироксин, ретинолсвязывающий белок	55
Альбумин	Жирные к-ты, билирубин, альдостерон, глутатион, некрые ионы	66,2
Ретинолсвязывающий белок	Ретнпол	21
Тироксинсвязывающий белок	Тироксин	58
Транскортин	Кортизол, кортикостерон	52
Церулоплазмин	Медь	151
Трансферрин	Железо	76,5
Гемоглобин	Кислород, углекислый газ	64,5
Транспортные липопротеины	Липиды	300–10000
Мембранные белкн-переносчики		
Периплазматич. связывающие белки бактерий	Галактоза, арабиноза, рибоза, глюкозо-6-фосфат, аминокислоты, ортофосфорная к-та и др.	30–40
Сукцинатсвязывающий белок из Escherichia coli	Янтарная, малеиновая и муравьиная к-ты	—
Глутаматсвязывающий белок	Глутаминовая к-та	50
Пролинпереносящий белок	Пролии	—
Фолатсвязывающий белок	Фолиевая к-та	25
М-белок из Escherichia coli	Лактоза	30
Переносчик глюкозы эритроцитов	Глюкоза	55
Переносчик адениновых нуклеотидов в митохондриях	АТФ, аденозиндифосфат	29
Кальцийпереносящий белок тоикого кишечиика кур	Кальций	28
Липидпереносящие белки	Разл. фосфолипиды	12–20

Упрощенная схема Б.–Ж. р. включает неск. процессов: 1. Разветвленная цепная р-ция окислителя с автокатализатором $HBrO_2$; в результате обеспечивается самоускоряющееся окисленне катализатора M^{n+}:

$$HBrO_3 + HBrO_2 \rightleftarrows 2BrO_2^{\bullet} + H_2O$$
$$BrO_2^{\bullet} + M^{n+} + H^+ \rightleftarrows M^{(n+1)+} + HBrO_2$$

2. Ингибирование окисления в результате быстрой р-ции, обрывающей разветвленную цепь:

$$H^+ + Br^- + HBrO_2 \rightleftarrows 2HOBr$$

3. Бромирование восстановителя, напр.:

$$HOBr + CH_2(COOH)_2 \rightarrow CHBr(COOH)_2 + H_2O$$

4. Восстаиовление окисленной формы катализатора $M^{(n+1)+}$ и одновременное образование ингибитора $-Br^-$:

$$M^{(n+1)+} + CHBr(COOH)_2 \rightleftarrows \dot{C}Br(COOH)_2 + M^{n+} + H^+$$
$$\dot{C}Br(COOH)_2 + H_2O \rightarrow \dot{C}OH(COOH)_2 + H^+ + Br^-$$
$$\dot{C}OH(COOH)_2 + CHBr(COOH)_2 \rightleftarrows CHOH(COOH)_2 + \dot{C}Br(COOH)_2$$
$$M^{(n+1)+} + \dot{C}OH(COOH)_2 \rightarrow CO(COOH)_2 + M^{n+} + H^+$$

Т. обр. механизм р-ции можно изобразить мнемоиич. схемой (рис. 1), где автокатализатор $HBrO_2$ обеспечивает непосредственную положит. обратную связь (отмечена знаком +), а ингибитор замыкает петлю отрицат. обратной связи (−). Колебат. цикл можно качественно описать след. образом. Когда концентрация $M^{(n+1)+}$ в системе достаточно велика, скорость образования Br^-

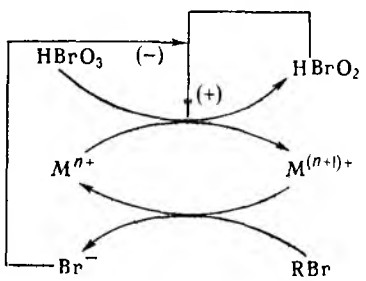


Рис 1 Схема реакции Белоусова–Жаботинского (RBr – бромпроизводное восстановителя)

и его концентрация в р-ре также высоки. В результате цепная р-ция окисления M^{n+} заторможена и коицентрация $M^{(n+1)+}$ падает, стремясь к своему пороговому значению, при достижении к-рого концентрация Br^- резко падает, а концентрация $HBrO_2$ возрастает. Разветвленная цепная р-ция ускоряется и концентрация $M^{(n+1)+}$ начинает расти, стремясь к верх. порогу, при достижении к-рого концентрация Br^- снова резко возрастает, обрывая разветвленную цепь, и цикл повторяется. Колебания концентраций окисленной и восстановленной форм катализатора сопровождаются колебаниями окраски р-ра от бесцветной к желтой, если катализатор – ионы церия, или от голубой к красной в случае фенантролинового комплекса железа $[Fe(phen)_3]$.

Б.–Ж. р. демонстрирует большое число разл. колебат. режимов, к-рые зависят от т-ры, кислотности и коицентрации исходных реагентов. Период колебаний может измеияться от десятых долей секунды до десятков минут. Наблюдаются простые периодич. колебания разл. формы, сложиые колебания с неск. максимумами в одиом периоде, многочастотные и стохастич. колебания (см. рис. 2). При проведении Б.–Ж. р. в закрытой системе можно наблюдать до иеск. тысяч циклов; в проточном реакторе колебания поддерживаются сколь угодно долго. В иеперемешиваемом р-ре, где исключена конвекция, наблюдаются бегущие концентрац. волны, образующие самоподдерживающиеся динамич. структуры (рис. 3).

Р-ция открыта Б. П. Белоусовым в 1951, подробно изучалась А. М. Жаботинским в 1964.

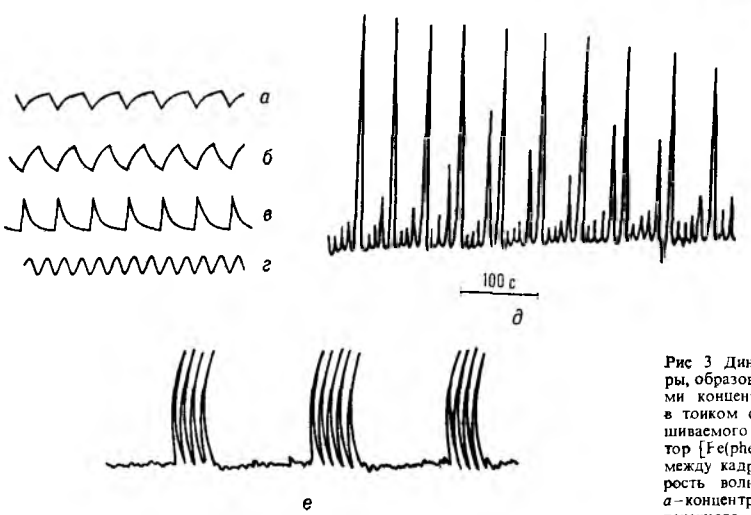
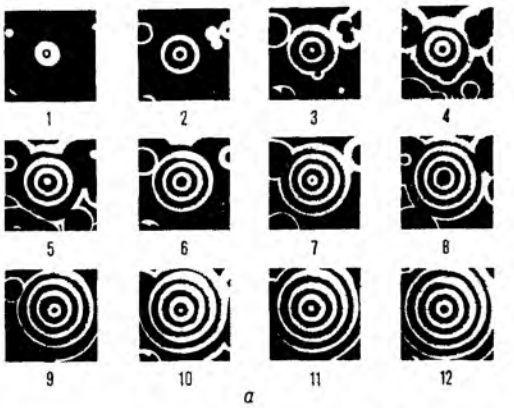


Рис. 2 Разл типы колебаний концентрации Ce^{4+} в реакторе идеального перемешивания *а*–*в* – пилообразные колебания с разл соотношением длительности переднего и заднего фронта, *г* – синусоидальные колебания, *д* – хаотич колебания, *е* – нестационарные сложно-периодические колебания



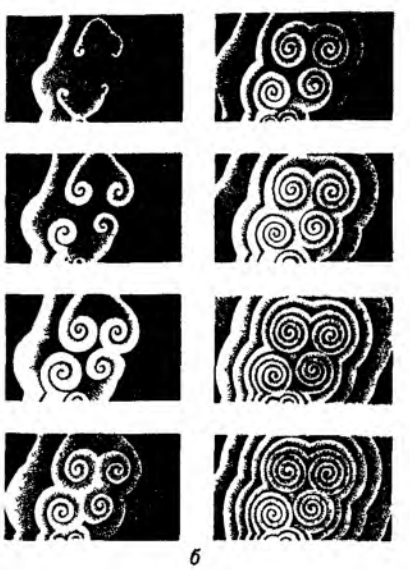


Рис 3 Динамич структуры, образованные бегущими концентрац волнами в тоиком слое неперемешиваемого р ра (катализатор $[Fe(phen)_3]$, интервал между кадрами 15 с, скорость волн ≈ 0,01 см/с) *а* – концентрич волны от точечного источника – ведущего центра длина волны $\lambda \approx 0{,}55$ см, *б* – спиральные волны, $\lambda \approx 0{,}15$ см.

Лит.: Жаботинский А. М., Концентрационные автоколебания, М., 1974; Полак Л. С., Михайлов А. С., Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах, М., 1983; Oscillations and traveling waves in chemical systems, N.-Y., 1985.

БЕЛЫЕ МАСЛА, бесцв. прозрачные нефлуоресцирующие нефтяные масла с кинематич. вязкостью 20–30 мм^2/с (при 50 °С). Получают глубоким каталитич. гидрированием нефтяных фракций или глубокой очисткой веретенных и машинных масляных дистиллятов дымящей H_2SO_4 или SO_3 и отбеливающей землей. Б. м. в осн. состоят из парафиновых и нафтеновых углеводородов и не содержат ароматич. углеводородов. Они слабее действуют на резину, химически и биологически инертнее др. нефтяных масел, однако уступают им по стойкости к окислению и смазывающим св-вам. Медицинское вазелиновое Б. м. используют в лечебных целях и парфюмерии для смягчения кожи, приготовления мазей, кремов; парфюмерное – как основу для губной помады, кремов для кожи. Б. м. применяют также для приготовления углеводородных антифрикционных пластичных смазок, стойких к действию сильных окислителей (HNO_3, H_2O_2 и др.). К Б. м. можно отнести и электроизоляц. масло с кинематич. вязкостью ок. 11 мм^2/с (при 100 °С), получаемое перколяционной очисткой авиац. масел. Из-за низких смазывающих св-в Б. м. используют как смазочные материалы только в особых случаях (машины для пищ. пром-сти, текстильного произ-ва и т. п.).

В. В. Синицын.

БЕНЗАЛЬДЕГИ́Д (бензойный альдегид) C_6H_5CHO, мол. м. 106,12; бесцв. желтеющая при хранении жидкость с запахом горького миндаля; т. пл. – 26 °С, т. кип. 179 °С; d_4^{20} 1,0477, n_D^{20} 1,5455; C_p^0 171,4 кДж/(моль·К) (15–30 °С); $t_{крит}$ 412 °С; давление пара 146 Па (30 °С); γ 40 мН/м; μ $9{,}25\cdot10^{-30}$ Кл·м (25 °С); ε 17,8; $\Delta H^0_{исп}$ 39,7 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ – 3540 кДж/моль; раств. в этаноле, эфире и других орг. р-рителях, р-римость в воде 0,3%. Образует азеотропные смеси с *о*-крезолом (т. кип. 192 °С; 23% Б.), бензилхлоридом (177,9 °С; 54%), фенолом (185,6 °С; 46%) и др.

Б. быстро окисляется на воздухе до бензойной к-ты, подобно алифатич. альдегидам присоединяет по карбонильной группе HCN, $NaHSO_3$ и др., напр.:

$$C_6H_5CHO + HCN \rightarrow C_6H_5CH(OH)CN$$

Нагревание с р-рами щелочей приводит к бензиловому спирту и бензойной к-те (р-ция Канниццаро), конденсация в присут. KCN – к бензоину: $2C_6H_5CHO \rightarrow C_6H_5CH(OH)COC_6H_5$. С фенолами или третичными ароматич. аминами Б. конденсируется с образованием производных трифенилметана, с уксусным ангидридом – с образованием коричной к-ты (р-ция Перкина): $C_6H_5CHO + (CH_3CO)_2O \rightarrow C_6H_5CH{=}CHCOOH$. Р-ция с NH_3 дает гидробензамид $(C_6H_5CH{=}N)_2CHC_6H_5$. Замещение в ароматич. ядре (напр., при нитровании, хлорировании, сульфировании) идет гл. обр. в *мета*-положение.

Б. содержится в эфирных маслах, напр. неролиевом, пачулиевом; в виде глюкозида (амигдалина) – в семенах горького миндаля, косточках вишни, абрикоса, персика. Пром. методы получения: 1) окисление толуола в присут. оксидов V, Cr, Mo, W, Th; 2) каталитич. окисление бензилового спирта; 3) гидролиз $C_6H_5CHCl_2$ (в виде смеси с $C_6H_5CH_2Cl$); 4) из бензола и CO в присут. HCl и $AlCl_3$ (р-ция Гаттермана – Коха).

Б. – душистое в-во в парфюмерии (пороговая концентрация $2{,}61\cdot10^{-8}$ г/л), компонент пищ. эссенций, сырье для синтеза др. душистых в-в (ацеталей Б., коричного альдегида, коричной к-ты, бензилбензоата, жасминальдегида, α-гексилкоричного альдегида), а также трифенилметановых и др. красителей.

Т. всп. 62 °С, т. воспл. 74 °С, т. самовоспл. 205 °С; КПВ 1–3%; температурные пределы взрываемости 58–80 °С. Б. раздражает глаза и верхние дыхат. пути. ПДК 5 мг/м^3; $ЛД_{50}$ 1,3 г кг (крысы, перорально); смертельная доза для человека 50–60 г.

Лит.: Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 3, N. Y., 1978, p. 736–43. *Л. А. Хейфиц.*

БЕНЗАЛЬХЛОРИ́Д [(дихлорметил)бензол; α,α-дихлортолуол; хлористый бензилиден] $C_6H_5CHCl_2$, мол. м. 161,03; бесцв. маслообразная жидкость с резким запахом; т. пл. – 16,4 °С, т. кип. 205,2 °С; плотн. 1,257 г/см^3 (13 °С), n_D^{20} 1,5502; давление пара (кПа): 0,13 (35,4 °С), 5,33 (112,1 °С), 53,32 (178 °С); ε 6,85 (20,2 °С); μ $6{,}84\cdot10^{-30}$ Кл·м. Б. хорошо раств. в этаноле, эфире, бензоле; не раств. в воде. При хлорировании Б. в присут. I_2 образуется гл. обр. *м*-хлорбензальхлорид. Водой при т-рах до ~140 °С гидролизуется в бензальдегид (к-та и щелочи ускоряют гидролиз). Атомы хлора в Б. подвижны; при взаимод. с Na получается стильбен $C_6H_5CH{=}CHC_6H_5$, с Cu – стильбендихлорид, с NH_3 – гидробензамид, с алкоголятом Na – ацеталь бензальдегида, со спиртовым р-ром NaHS – дибензилдисульфид.

В пром-сти Б. получают жидкофазным хлорированием толуола в прнсут. 2,2′-азо-*бис*-изобутронитрила; выделяют ректификацией. Б. – побочный продукт при хлорировании толуола до бензилхлорида. Лаб. метод получения: кипячение смеси толуола с SO_2Cl_2; выход ~80% от теоретического.

Применяют Б. для получения бензальдегида.

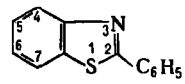
Б. – взрыво- и пожароопасный продукт. Раздражает слизистые оболочки глаз и кожу. ПДК паров 0,5 мг/м^3.

Г. В. Моцарев.

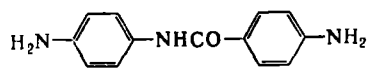
БЕНЗАМИ́Д (амид бензойной к-ты) $C_6H_5CONH_2$, мол. м. 121,15; бесцв. кристаллы; полиморфен, т. пл. 115 °С (лабильная форма), 130 °С (стабильная форма), т. кип. 290 °С; d_4^{20} 1,341 (стабильная форма); K $1{,}2\cdot10^{-7}$. Р-римость в воде 1,35% (25 °С), 21% (50 °С), 90% (100 °С); хорошо раств. в горячем бензоле, CS_2, CCl_4. По хим. св-вам аналогичен амидам алифатич. карбоновых к-т, однако атомы Н в амидной группе значительно легче замещаются на металлы. Напр., при действии Na получается $C_6H_5CONHNa$, из к-рого обменным разложением с солями Ag или Hg можно получить соответствующую соль. Б. способен к амидной таутомерии: при действии CH_3I на бензамид натрия образуется N-метилбензамид $C_6H_5CONHCH_3$, гидролизующийся до бензойной к-ты и метиламина, чем доказывается связь группы CH_3 с N; при действии метилирующих ср-в на бензамид Ag получается изобензамид, или имидоэфир, напр. $C_6H_5C(=NH)OCH_3$, гидролизующийся до бензойной к-ты, NH_3 и метанола. Б. стабилен при хранении на воздухе. Его водный р-р нейтрален. Р-рами к-т или щелочей гидролизуется до бензойной к-ты и NH_3. При нагр. с водоотнимающими ср-вами, напр. PCl_5, превращ. в бензонитрил, при действии конц. HNO_3 – в *м*-нитробензамид.

В пром-сти Б. получают действием NH_3 на бензоилхлорид (выход 78%). М. б. получен также гидролнзом бензонитрила (кат. – ZnO); пропусканием толуола, NH_3 и воздуха над ванадневым катализатором при 300 °С. Б. – промежут. продукт в произ-ве красителей. Замещенные Б., напр. N,N-диметил- и N,N-диизопропилбензамиды, у к-рых в положении 3 или 4 ядра имеется атом Cl, – инсектициды. *Г. И. Пуца.*

БЕНЗАНИЛИ́Д (анилид бензойной к-ты) $C_6H_5NHCOC_6H_5$, мол. м. 197,23; бесцв. кристаллы; т. пл. 163 °С, т. кип. 117–119 °С/10 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,32; раств. в этаноле, эфире, бензоле, не раств. в воде. Гидролизуется в водных р-рах к-т и щелочей до бензойной к-ты и анилина. Под действием гипохлорнта или гипобромнта в присут. $KHCO_3$ превращ. в N-хлор- или N-бромбензанилид. При действии газообразного Br_2 на р-р Б. в уксусной к-те образуется 4-броманилид бензойной к-ты $BrC_6H_4NHCOC_6H_5$. Нитруется избытком HNO_3 при 14 °С с образованием смеси гл. обр. *о*- и *п*-нитроанилидов бензойной к-ты с незначит. кол-вом *м*-нитроанилида. При нитровании Б. эквимолекулярным кол-вом HNO_3 в присут. H_2SO_4 образуется только *п*-нитроанилид. Кипячением с серой в течение неск. часов Б. превращ. в 2-фенилбензотиазол (ф-ла I), при мягком нагревании с эквимолекулярным кол-вом PCl_5 – в фенилимидохлорид бензойной к-ты $C_6H_5CCl{=}NC_6H_5$, при нагр. с P_2S_5 – в тиобензанилид $C_6H_5CSNHC_6H_5$, с солянокислым анилином в присут. PCl_3 или с фенилизоцианатом при 180–200 °С – в N′,N′-дифенилбензамидин $C_6H_5C(=NH)N(C_6H_5)_2$.



I



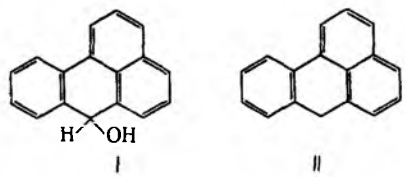
II

В пром-сти Б. получают взаимод. анилина с бензойной к-той при 180–225 °С. Качеств. определение основано на *окрашивании им сернокислого* р-ра $K_2Cr_2O_7$ *в фиолетовый* цвет.

Б.–промежут. продукт в произ-ве красителей. Из его производных наиб. известен 4,4′-диаминобензанилид (ф-ла II; мол. м. 227,26; т. пл. 204 °С), к-рый получают в пром-сти ацилированием *п*-нитроанилина *п*-нитробензоилхлоридом в среде ксилола при 140 °С с послед. восстановлением железом образовавшегося 4,4′-динитробензанилида; промежуточный продукт в производстве красителей и пигментов.

Г. И. Пуца.

БЕНЗАНТРО́Н (бензо[*de*]антрацен-7-он, мезобензантрон), мол. м. 230,20; желтые кристаллы; т. пл. 170–171 °С (с возгонкой); μ $11{,}62\cdot10^{-30}$ Кл·м (бензол; 25 °С); раств. в спирте, хлорбензоле, уксусной к-те, не раств. в воде. В УФ-спектре $\lambda_{макс}$ при 230 нм (lg ε 4,52), 253 нм (lg ε 4,30), 282 нм (lg ε 3,90), 306 нм (lg ε 3,90), 395 нм (lg ε 4,01). Б.–слабое основание; в конц. H_2SO_4 присоединяет протон с образованием р-ра с красной флуоресценцией, что используется для качеств. определения Б. В апротонных р-рителях образует окрашенные комплексы с Cl_3CCOOH, ICl, с хлоридами Fe(III), Sn(IV), Zn(II) и др.; связь в комплексах осуществляется по кислороду карбонильной группы. Окисляется хромовой к-той в среде CH_3COOH или разб. H_2SO_4 до антрахинон-1-карбоновой к-ты, восстанавливается щелочным раствором $Na_2S_2O_4$ до дигидробензантрона (ф-ла I), Zn-пылью–до бензантрена (II).



I II

Электроф. реагенты замещают атомы Н в положениях 3 и 9. Так, бромированием суспензии Б. в смеси CH_3COOH и HCl при 70 °С получают 3-бромбензантрон (т. пл. 173 °С; выход 96%), а в конц. H_2SO_4 или в хлорсульфоновой к-те при 0–40 °С (кат.–I_2)–3,9-дибромбензантрон (т. пл. 255–256 °С; выход 98%). Атомы брома в этих соединениях очень подвижны, что используют в произ-ве кубовых красителей. Б. сульфируется конц. H_2SO_4 до бензантрон-9-сульфокислоты, хлорсульфоновой к-той в среде *о*-дихлорбензола–до бензантрон-3-сульфокислоты, олеумом–до бензантрон-3,9-дисульфокислоты, нитруется 87%-ной HNO_3 в нитробензоле при 40–50 °С до 3-нитропроизводного. Нуклеоф. реагенты замещают атом Н в положениях 2 и 4. Так, при прямом аминировании образуется 4-аминобензантрон, при взаимод. с анилином–4-фениламинобензантрон. При сплавлении со щелочью в присут. безводного CH_3COONa при 225 °С Б. конденсируется до виолантрона–важного красителя для хлопка (см. *Полициклические кубовые красители*). В присут. KOH реагирует с соединениями, имеющими подвижный атом Н, напр. с ацетоном получают кетон ф-лы III. У Б. слабо выражены св-ва, характерные для кетонов, т. е. он не реагирует с $NaHSO_3$, а оксим образует с трудом (выход 30%) при кипячении в пиридине с гидроксиламином в течение 20 ч.



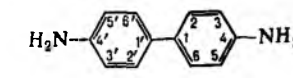
III

В пром-сти Б. получают конденсацией антрахинона с глицерином в конц. H_2SO_4 при 110–115 °С в присут. восстановителя ($CuSO_4$ + Zn); выход 89%. Лаб. синтез: постепенное нагревание α-бензоилнафталина (кат.–$AlCl_3$) до 150 °С; выход 76%. Б.–исходное соединение в производстве важных кубовых красителей (т. наз. группы бензантрона).

Для Б. ниж. КПВ 20 г/м³. Вызывает дерматиты, экземы; $ЛД_{50}$ 603 мг/кг (белые мыши, внутрибрюшинно); ПДК в водоемах 0,05 мг/л.

Лит.: Клар Э., Полициклические углеводороды, т. 2, М., 1971, с. 373; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 2, N.Y., 1978, p. 742. *Н. Н. Артамонова.*

БЕНЗИДИ́Н (4,4′-диаминодифенил; *п,п*′-дианилин), мол. м. 184,23; бесцв. кристаллы, темнеющие на воздухе и на свету;



т. пл. 127,5–128 °С, т. кип. 401,7 °С; d_4^{20} 1,250; μ $4{,}33\cdot10^{-30}$ Кл·м (бензол); р-римость в воде 0,4% (12 °С), эфире 2,2% (15 °С), этаноле 1,0% (80 °С). Из воды выше 80 °С кристаллизуется безводным, ниже 60 °С–в виде гидрата (т. пл. 115–120 °С); при 30 °С K_1 $9{,}3\cdot10^{-10}$, K_2 $5{,}6\cdot10^{-11}$. С р-рами карбоновых и минеральных к-т образует соли, напр. моногидрохлорид $C_{12}H_{12}N_2\cdot HCl$ (плохо раств. в воде, хорошо–в разб. HCl), дигидрохлорид $C_{12}H_{12}N_2\cdot 2HCl$ (легко раств. в воде), моносульфат (очень плохо раств. в воде и спирте), дисульфат (не раств. в воде). Легко диазотируется; при сочетании образующегося *бис*-диазосоединения с сульфокислотами аминов и фенолов получаются азокрасители. При действии Cl_2 или Br_2 на суспензию гидрохлорида Б. в конц. HCl образуется соотв. 3,5,3′,5′-тетрахлор- или 3,5,3′,5′-тетрабромбензидин; при взаимод. сульфата Б. в конц. H_2SO_4 с KNO_3–2-нитро- и 2,2′-динитробензидин (соотв. красные кристаллы с т. пл. 143 °С и желтые кристаллы с т. пл. 214 °С); при нагревании сульфата Б. в H_2SO_4 до 170 °С–бензидин-3-сульфокислота, а до 210 °С–бензидин-3,3′-дисульфокислота.

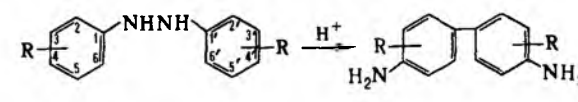
В пром-сти Б. получают восстановлением нитробензола цинком в щелочной среде до гидразобензола, к-рый подвергают изомеризации под действием минеральных к-т (см. *Бензидиновая перегруппировка*); выпускают в виде гидрохлорида или сульфата.

Б. используют для качеств. и количеств. определений катионов и анионов, напр. Cr^{6+}, Cu^{2+}, Au^{3+}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, Pb^{4+}, Hg^{2+}, NO_2^-, $S_2O_8^{2-}$, V^{5+}, окисляющих Б. в сильнокислой среде до соединения, окрашенного в желтый цвет, в нейтральной–до синего; как окислит.-восстановит. индикатор при объемном анализе; восстановитель фосфорномолибденовой к-ты при определении фосфатов.

Б. и промежут. продукты, образующиеся при его произве,–канцерогенные в-ва (вызывают образование опухоли мочевого пузыря). Поэтому с сер. 70-х гг. производство Б., который широко применяли для получения азокрасителей, стало сокращаться и в ряде стран было запрещено.

Впервые Б. получен Н. Н. Зининым в 1845, в пром-сти стал производиться с 1880. *Г. И. Пуца.*

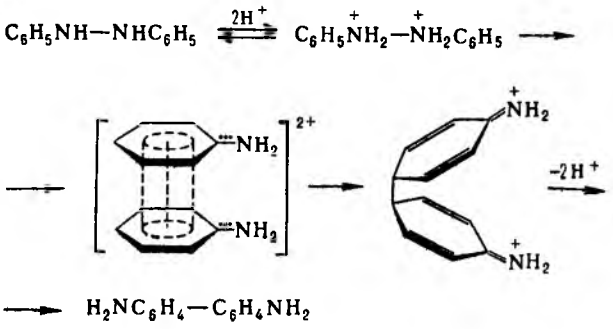
БЕНЗИДИ́НОВАЯ ПЕРЕГРУППИРО́ВКА, превращение 1,2-днарилгидразинов в 4,4′-диаминодиарилы (бензидины):



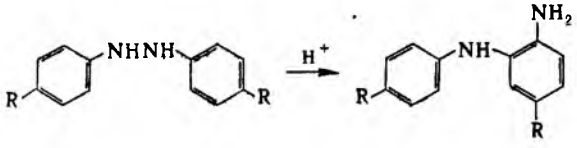
Обычно осуществляется под действием сильных к-т. Осн. побочные продукты–2,2′- и 2,4′-диаминодифенилы, а также 2- и 4-аминодифениламины. Направление и скорость Б. п. существенно зависят от характера и положения заместите-

лей. Нек-рые из них могут при Б. п. отщепляться; легкость отщепления уменьшается в ряду: SO_3H, $CO_2H > RC(O)$, $Cl > OR$; заместители $RC(O)NR$, NR_2 и Alk не отщепляются.

Б. п. – внутримолекулярная р-ция. Механизм перегруппировки гидразобензола включает присоединение на первой стадии р-ции двух протонов. Предполагают, что затем происходит гомолиз связи N—N, приводящий к образованию двух катион-радикалов, связь между к-рыми осуществляется перекрыванием *p*-орбиталей ароматич. колец; образование связи между атомами углерода в *пара*-положениях бензольных колец с послед. отрывом от них двух протонов приводит к бензидину:



Если исходные арилгидразины содержат в молекуле два трудноотщепляемых заместителя в *пара*-положениях, происходит т. наз. полубензидиновая, или семидиновая, перегруппировка, приводящая к 2-аминодифениламину (*о*-семидину):



Если в арилгидразине занято только одно из *пара*-положений, то в зависимости от природы заместителя осн. продуктом будет 2,4′-диаминодифенил или *о*-семидин.

Б. п. может осуществляться и без к-ты в р-рителях при 80–130 °С (термич. Б. п.), однако селективность такой р-ции значительно ниже. С увеличением полярности р-рителя скорость термич. Б. п. возрастает.

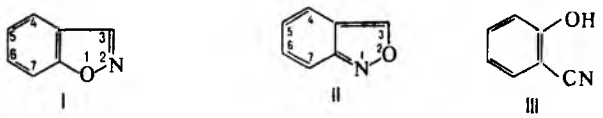
Б. п. используется в произ-ве азокрасителей и диаминов, напр. бензидина, толидина, дианизидина.

Открыта Н. Н. Зининым в 1845 на примере перегруппировки 1,2-дифенилгидразина.

Лит.: Интольд К., Теоретические основы органической химии, пер. с англ., М., 1973, с. 756–79; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 281–82.

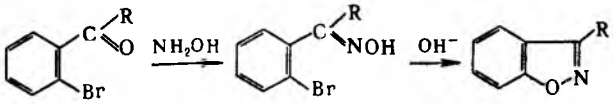
М. П. Егоров.

БЕНЗИЗОКСАЗО́Л, мол. м. 119,10. Известны два изомера – 1,2-Б. (ф-ла I) и 2,1-Б. (II).



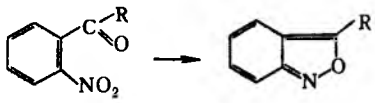
I II III

1,2-Б. (бенз[*d*]изоксазол, индоксазен) – жидкость с характерным запахом; т. кип. 86–87 °С/11 мм рт. ст., μ $10{,}99 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Обладает ароматич. св-вами; электроф. замещение (нитрование, бромирование и др.) идет, как правило, в положения 5 и 7. Р-ции с восстановителями, ацилирующими агентами и сильными к-тами обычно приводят к расщеплению гетероцикла, напр. под действием HCl в присут. $AlCl_3$ образуется салицилонитрил (ф-ла III). Превращение 1,2-Б. в салицилонитрил происходит также при нагр. или взаимод. с основаниями. Производные 1,2-Б. можно получить из ароматич. кетонов, напр.:



1,2-Б. получают нагреванием при 120–130 °С в вакууме ацетилоксима салицилового альдегида *о*-$HOC_6H_4CH{=}NOC(O)CH_3$. Применяют для получения цианиновых красителей и лек. препаратов.

2,1-Б. (бенз[*c*]изоксазол, антранил) – жидкость; т. кип. 210–215 °С (с разл.), 99–99,5 °С/13 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,1827, n_D^{20} 1,5845; μ $10{,}19 \cdot 10^{-33}$ Кл·м. Обладает ароматич. св-вами; электроф. замещение идет в положение 5. В диеновом синтезе служит диеном. Изоксазольное ядро 2,1-Б. расщепляется основаниями, окислителями и восстановителями. При взаимод. незамещенного 2,1-Б. со щелочами образуется антраниловая кислота. Производные 2,1-Б. получают циклизацией фуикциональио замещенных *о*-нитробензолов, напр.:



2,1-Б. синтезируют восстановлением *о*-нитробензальдегида и применяют для получения замещенных 2-аминобензофенонов – промежут. продуктов в синтезе транквилизаторов бензодиазепинового ряда.

Лит.: Advances in heterocyclic chemistry, v. 8, N. Y., 1967, p. 277–379.

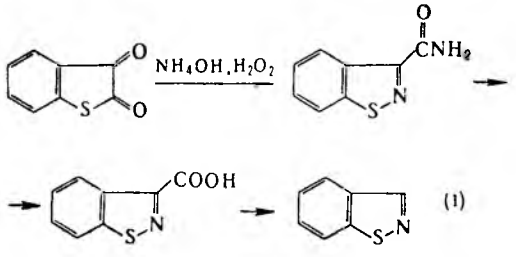
Н. Е. Агафонов.

БЕНЗИЗОТИАЗО́Л, мол. м. 135,18. Известны два изомера – 1,2-Б. (ф-ла I) и 2,1-Б. (II).

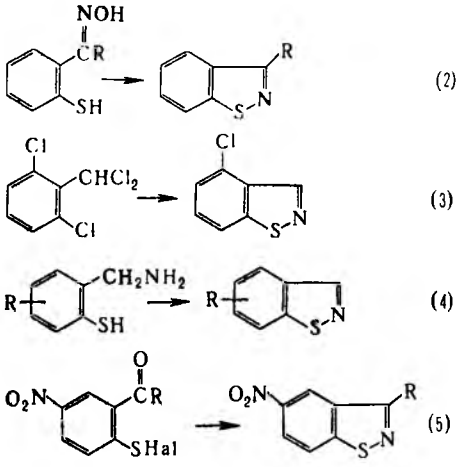


I II

1,2-Б. (бенз[*d*]изотиазол, тиоиндоксазен) – светло-желтые кристаллы с запахом горького миндаля; т. пл. 37 °С, т. кип. 220 °С; $d_4^{56,5}$ 1,2154; плохо раств. в воде, хорошо – в орг. р-рителях; перегоняется с паром. Устойчив к окислителям и восстановителям. Нитруется в положения 5 и 7. Производные 1,2-Б. менее устойчивы к окислителям, напр. 5-амино-1,2-Б. окисляется $KMnO_4$ в изотиазол-4,5-дикарбоновую к-ту, 3-этиламино-1,2-Б. при действии HNO_3 – в сульфоксид, а при взаимод. с надкислотами – в сульфон. 1,2-Б. обычно получают действием на тиохинон NH_4OH и H_2O_2 (р-ция 1); 1,2-Б. и его производные образуются при циклизации *о*-меркаптобензальдоксима (получают из соответствующего альдегида) под действием полифосфорной к-ты (2), нагреванием смеси 2,6-дихлорбензилидендихлорида, S, NH_3 и бензола в автоклаве (3), окислением 2-меркаптобензиламинов иодом или бромом (4), взаимод. сульфенилгалогенидов с S и NH_3 (5):



(1)



(2)

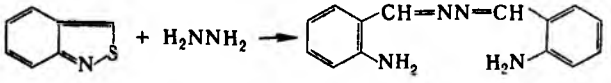
(3)

(4)

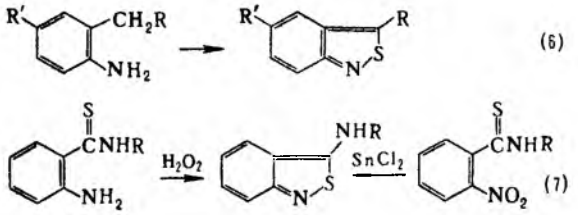
(5)

1,2-Б.–антивуалирующее в-во в фотографии и краситель.

2,1-Б. (бенз[*c*]изотиазол, тиоантранил)–светло-желтая масляиистая жидкость с запахом хинолина; т. кип. 242 °С/748 мм рт. ст. (т-ра плавления пикрата 123–124 °С); d_4^{20} 1,2415; плохо раств. в воде, хорошо–в орг. р-рителях. Образует комплексные соли с солями Pt, Au, Pb, Hg и неустойчивые кристаллич. четвертичные соли. Электроф. замещение (нитрование, бромирование) идет гл. обр. в положения 5 и 7. 2,1-Б. реагирует с гидразином с раскрытием цикла:



2,1-Б. и его производные получают из *о*-аминобензилтиола при действии иода, из *о*-нитробензилтиола при обработке конц. щелочью или $SnCl_2$, из *о*-толуидина и его производных и $SOCl_2$ (6), из *о*-аминотиобензамидов при окислении и из *о*-нитротиобензамидов при восстановлении (7):



(6)

(7)

3-Амино-2,1-Б. используется при получении азокрасителей для полимеров.

Лит.: Bambas L. L., Five-memberd heterocyclic compounds with nitrogen and sulfur or nitrogen, sulfur and oxygen (except thiazole), N. Y.–L., 1952, p. 225–77; Davis M., в кн.: Advances in heterocyclic chemistry, v. 14, N. Y., 1972, p. 43–98.

В. И. Шведов.

БЕНЗИ́Л. 1. Углеводородный остаток $C_6H_5CH_2$—.

2. Дифенилэтандион (дибензоил, дифенилглиоксаль) $C_6H_5COCOC_6H_5$, мол. м. 210,24; желтые кристаллы; т. пл. 95 °С, т. кип. 346–348 °С (с разл.), 183 °С/10 мм рт. ст.; d_4^{15} 1,23, d_4^{102} 1,084; μ $11{,}50 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (гексан), $11{,}73 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (CCl_4); ε 4,14 (95 °С); $\Delta H^0_{возг}$ 83 кДж/моль. Р-римость (г в 100 г р-рителя): в воде–0,033 (100 °С); спирте–4,89 (25 °С), 89,6 (66,4 °С); бензоле–59,0 (25 °С). Б. восстанавливается Zn или $SnCl_2$ в соляной к-те, Fe в уксусной к-те или $Na_2S_2O_4$ в бензоин $C_6H_5CH(OH)COC_6H_5$, электрохим. способом или H_2 (кат.–Pd, Ni)–последовательно в дигидробензоин $C_6H_5CH(OH)CH(OH)C_6H_5$ и дибензил $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$. Нагреванием со спиртовым р-ром NaOH или KOH превращ. в бензиловую к-ту $(C_6H_5)_2C(OH)COOH$ (бензиловая перегруппировка), при взаимод. со спиртами в присут. хлористого тионила $SOCl_2$ или H_2SO_4–в бензилдналкилкетали $C_6H_5COC(Alk)_2C_6H_5$.

Присоединяет К, давая стильбендиолат калия $C_6H_5C(OK)=C(OK)C_6H_5$. Конденсируется с NH_3 и альдегидами (кетонами), образуя замещенные имидазолы.

В пром-сти Б. получают окислением бензоина: а) O_2 воздуха (кат.–соли Cu); выход 97%; б) HNO_3 при 90–95 °С; выход 80–85%. Лаб. метод–взаимод. оксалилхлорида с бензолом в присут. $AlCl_3$. **Б. и его диалкилкетали–инсектициды, сенсибилизаторы фотополимеризации виниловых эфиров при получении лакокрасочных покрытий.**

Н. Б. Картова.

БЕНЗИЛАМИ́Н (α-аминотолуол) $C_6H_5CH_2NH_2$, мол. м. 107,16; бесцв. дымящая жидкость с аммиачным запахом; т. кип. 184,5 °С, 90 °С/12 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,9813, d_4^{86} 0,9272, n_D^{20} 1,5401; η 1,78 мПа·с (21 °С), 0,295 мПа·с (178 °С); γ 39,82 мН/м (21 °С), 31,7 мН/м (88 °С); ε 4,6 (20,6 °С); хорошо раств. в воде, спирте, эфире, бензоле. Образует азеотропные смеси с анилином (т. кип. 186,2 °С; 58% Б.), фенолом (196,8 °С; 55% Б.), *м*-крезолом (207,2 °С; 43% Б.).

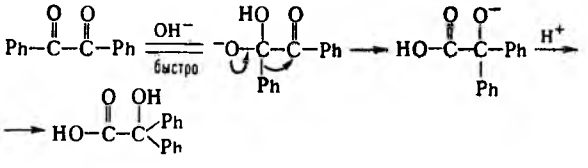
Б.–сильное основание (K $2{,}35 \cdot 10^{-5}$). По св-вам близок аминам жирного ряда. Еще более сильные основания–его N-алкилзамещенные, напр. $C_6H_5CH_2NHR$. Б. образует аддукты, напр. с бензолом (состава 1 : 3; т. пл. 15,3 °С), *п*-крезолом (1 : 1; т. пл. –6 °С) и муравьиной к-той (1 : 1; т. пл. 81 °С). Дает соли с р-рами карбоновых и минер. к-т, напр. моногидрохлорид (т. пл. 260 °С с разл.; раств. в воде), сульфат (т. пл. 93 °С), пикрат (т. пл. 194 °С). Из воздуха поглощает CO_2, образуя твердый карбамат. При взаимод. Б. с уксусной к-той получают N-ацетилбензиламин, при нитровании HNO_3–нитробензиламины (смесь *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров в кол-вах ок. 8, 49 и 43% соотв.); при каталитич. гидрировании образуется гексагидробензиламин $C_6H_{11}CH_2NH_2$.

В пром-сти Б. получают каталитич. гидрированием бензонитрила (кат.–Ni; 110 °С; 2 МПа) или бензальдегида в присут. NH_3 (кат.–никель Ренея; 100 °С; 15 МПа), а также взаимод. NH_3 с бензилхлоридом. Б.–промежуточный продукт в производстве катионных красителей, лекарственных веществ.

Для Б. т. всп. 65 °С, т. воспл. 390 °С.

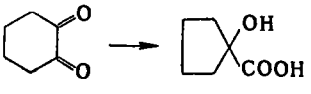
Г. И. Пуа.

БЕНЗИ́ЛОВАЯ ПЕРЕГРУППИРО́ВКА, внутримолекулярная перегруппировка 1,2-дикетонов в α-гидроксикислоты под действием щелочей или алкоголятов. При этом из бензила (на примере этого соед. перегруппировка впервые была обнаружена) образуется бензиловая, или дифенилгликолевая, к-та:

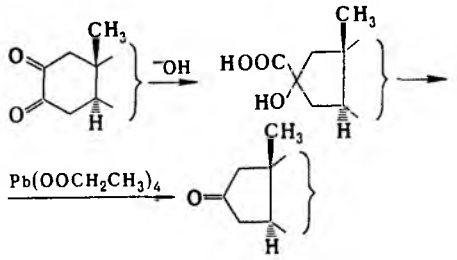


В случае использования алкоголятов образуются эфиры гидроксикислот.

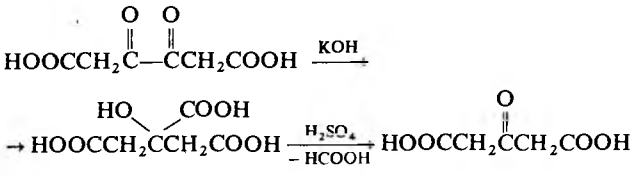
Перегруппировка широко применяется для сужения циклов α-дикетонов, напр.:



Эта р-ция позволяет, в частности, осуществлять модификацию стероидов, напр.:



В нек-рых случаях в результате Б. п. и послед. обработки ее продуктов H_2SO_4 получают кетоны, содержащие на один атом С меньше, чем исходные:



Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 673–74; Selman S., Eastham J., «The Chemical Society Quarterly Reviews», 1960, v. 14, № 3, p. 221–35. *Н. В. Лукашев.*

БЕНЗИ́ЛОВЫЙ СПИРТ (фенилкарбинол) $C_6H_5CH_2OH$, мол. м. 108,14; бесцв. жидкость со слабым приятным запахом; раств. в этаноле и других орг. р-рителях, в жидких SO_2 и NH_3, р-римость в воде 0,4% (др. характеристики приведены в табл.). Получают омылением бензилхлорида или беизилацетата водными р-рами щелочей, а также окислением толуола. Б. с. и его сложные эфиры содержатся во мн. эфирных маслах и прир. бальзамах; напр., бензилацетат – *главная составная часть масел гиацинта, жасмина, гардении*, бензилбензоат – перуанского бальзама, бензилциннамат – компонент беизойной смолы, перуанского и толуанского бальзамов; их свойства приведены в таблице.

Бензилацетат $C_6H_5CH_2OCOCH_3$ (мол. м. 150,18) – бесцв. жидкость с запахом, напоминающим запах жасмина; раств. в этаноле, пропиленгликоле и других орг. р-рителях, почти не раств. в воде и глицерине. Способы получения: из Б. с. и CH_3COOH; из $C_6H_5CH_2Cl$ и ацетата Na или K; окисление толуола воздухом в присут. $(CH_3CO)_2O$ и др. Бензилбензоат $C_6H_5CH_2OCOC_6H_5$ (мол. м. 212,25) – бесцв. жидкость с бальзамич. запахом; раств. в этаноле, плохо – в пропиленгликоле, не раств. в воде. Получают из $C_6H_5CH_2Cl$ и C_6H_5COONa в присут. аминов, из метилбензоата и Б. с. в присут. соды или MgO, нагреванием C_6H_5CHO с $C_6H_5CH_2ONa$. Бензилсалицилат $2\text{-}HOC_6H_4OCOCH_2C_6H_5$ (мол. м. 228,25) – бесцв. жидкость со слабым бальзамич. запахом; раств. в этаноле, плохо – в пропиленгликоле, не раств. в воде и глицерине. Получают из Б. с. и метилсалицилата в присут. Na-соли последнего, а также из салицилата Na или K и $C_6H_5CH_2Cl$ в присут. аминов. Бензилциннамат $C_6H_5CH_2OCOCH{=}CHC_6H_5$ (мол. м. 238,29) – бесцв. кристаллы со слабым, но очень стойким бальзамич. запахом; раств. в этаноле, не раств. в воде, пропиленгликоле, глицерине. Получают из $C_6H_5CH_2Cl$ и Na-соли коричной к-ты или из метилового эфира этой к-ты и Б. с.

Б. с. и его эфиры – душистые в-ва в парфюмерии и производе мыла, а также фиксаторы запаха и р-рители в парфюмерии (бензилбензоат, бензилциннамат и др.), компоненты пищ. эссенций (напр., бензилацетат, бензилсалицилат) и спазмолитич. ср-в (бензилбензоат), фотозащитные соед. (предохраняют от ожогов) в косметич. препаратах (бензилсалицилат), р-рители лаков и др. *Л. А. Хейфиц.*

S-БЕНЗИЛТИУРОНИЙХЛОРИ́Д (гидрохлорид S-бензилизотиомочевины) $C_6H_5CH_2SC(=NH)NH_2 \cdot HCl$, мол. м. 202,71; бесцв. кристаллы; т. пл. 172–174 °С (для метастабильной модификации 146–148 °С); ограниченно раств. в воде, плохо – в спирте, не раств. в орг. р-рителях. Щелочами разлагается до бензилтиола, в присут. O_2 – до дибензилдисульфида. Реагирует с Cl_2 в соляной к-те, давая бензилсульфонилхлорид. С солями карбоновых, сульфиновых и сульфоновых к-т в водных средах образует соли, хорошо кристаллизующиеся из водного спирта.

Получают S-Б. кипячением эквимолекулярных кол-в бензилхлорида и тиомочевины в спирте. Применяют его как реагент на Co^{2+}, Ni^{2+}, для идентификации сульфоновых к-т (кроме аминозамещенных), для выделения и разделения карбоновых к-т. *А. Ф. Коломиец, Н. Д. Чкаников.*

БЕНЗИЛХЛОРИ́Д [(хлорметил)бензол, α-хлортолуол] $C_6H_5CH_2Cl$, мол. м. 126,59; бесцв. жидкость с резким запахом; т. пл. – 39 °С, т. кип. 179,3 °С; плотн. 1,100 г/см^3 (25 °С); n_D^{20} 1,5391; η 1,28 мПа·с (25 °С); γ 38,4 мН/м (15 °С); давление пара (в кПа): 0,1 (22 °С), 1,3 (60,8 °С), 8,0 (100,5 °С), 26,6 (134,0 °С); температурный коэф. объемного расширения 0,000972 K^{-1} (0–30 °С); теплопроводность 0,1380 Вт/(м·К) (20 °С); ΔH^0_{crop} – 3714 кДж/моль; ε 6,43 (19,9 °С). Б. неограниченно раств. в этаноле, хлороформе, бензоле, не раств. в воде. Легко вступает в р-ции нуклеоф. замещения атома Cl, а также электроф. замещения атомов Н ароматич. ядра. Под действием слабых окислителей превращается в бензальдегид; легко образует реактив Гриньяра.

В пром-сти Б. получают жидкофазным хлорированием толуола при УФ-облучении или в присут. 2,2′-азо-*бис*-изобутиронитрила. Содержание Fe^{3+} в толуоле и хлоре не должно превышать 0,00002%. Процесс ведут при 60–75 °С в эмалиров. реакторе до достижения плотности реакционной массы 0,965 г/см^3. Б. выделяют ректификацией в вакууме и нейтрализуют твердой Na_2CO_3; выход 90–95%. Лаб. метод получения: хлорирование толуола SO_2Cl_2 в присут. инициатора или хлорметилирование бензола.

Применяют Б. для произ-ва бензилового спирта, сложных эфиров бензойной к-ты, бензилцианида, бензилцеллюлозы и др.

Б. взрыво- и пожароопасен; т. всп. 60 °С, т. самовоспл. 585 °С; ниж. КПВ паров 1,1%. Раздражает слизистые оболочки глаз и кожу; ПДК паров 0,5 мг/м^3. *Г. В. Моцарев.*

СВОЙСТВА БЕНЗИЛОВОГО СПИРТА И ЕГО ЭФИРОВ

Показатель	Бензиловый спирт	Бензилацетат	Бензилбензоат	Бензилсалицилат	Бензилциннамат
Т. пл., °С	– 15	– 51,5	21–22	24–26	39
Т. кип., °С/мм рт. ст.	205/760	215/760	323/760	208/26	335/760 (с разл.); 195/5
d_4^{20}	1,0419	1,045	1,1120	1,1799	1,1066**
n_D^{20}	1,5396	1,5010	1,5680	1,5800	—
Давление пара (20 °С), Па	10	13	0,02	0,01	—
Т. всп., °С	100	102	147	161	112
Т. самовоспл., °С	400	410	481	441	—
КПВ, %	0,99–15,5	0,6–7,	0,68–2,2	0,67–2,2	—
Пределы взрываемости, °С	87–145	65–127	156–186	165–197	—
ЛД$_{50}$*, г/кг	2,08	2,49	2,8	2,23	3,28

* Для крыс при введении перорально. ** d_{15}^{25}.

БЕНЗИЛЦИАНИ́Д (нитрил фенилуксусной к-ты, фенилацетонитрил, α-циантолуол) $C_6H_5CH_2CN$, мол. м. 117,15; бесцв. жидкость с ароматич. запахом; т. пл. −23,8 °С, т. кип. 233,9 ± 0,2 °С, 107 °С/12 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,018; n_D^{20} 1,5242; температурная зависимость давления пара (в мм рт. ст.) в интервале 333–508 К выражается ур-нием: $\lg p$(мм) = 8,4130–2794,6/Т; η 1,97 мПа·с (25 °С); γ 41,4 мН/м (20 °С), 36,75 мН/м (60 °С); μ $1,16 \cdot 10^{-29}$ Кл·м (бензол; 25 °С); ε 18,7 (27 °С); $\Delta H^0_{обр}$ −194,4 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ −4,28 МДж/моль; не раств. в воде, смешивается во всех соотношениях со спиртом и эфиром, хорошо раств. в других орг. р-рителях. Вследствие наличия активной метиленовой группы Б.–СН-кислота (pK_a 21,3; ДМСО), образует соли со щелочными металлами, напр. $C_6H_5CH(Na)CN$ и $C_6H_5C(Na)_2CN$, взаимод. с карбонильными соед. (р-ция Киёвенагеля):

$$C_6H_5CH_2CN + RR'C{=}O \rightarrow C_6H_5C(CN){=}CRR' + H_2O$$

Для Б. также характерны р-ции с участием бензольного кольца и цианогруппы (см. *Нитрилы*).

В пром-сти Б. обычно получают р-цией бензилхлорида с небольшим избытком NaCN или KCN в водно-спиртовой среде при 75–85 °С. Добавки третичных аминов, NaI или KI ускоряют р-цию. Из реакционной смеси Б. выделяют ректификацией; выход 80–85%. С использованием катализаторов межфазного переноса, напр. бензилтриэтиламмонийхлорида, выход возрастает до 94%. Б. также м. б. получен окислительным аммонолизом этилбензола при 200–450 °С (кат.–смесь оксидов V, Sb и U или Cr): $C_6H_5CH_2CH_3 + NH_3 + 1{,}5O_2 \rightarrow C_6H_5CH_2CN + 3H_2O$ и взаимод. толуола с ClCN при 550–800 °С: $C_6H_5CH_3 + ClCN \rightarrow C_6H_5CH_2CN + HCl$.

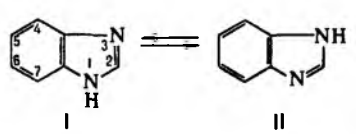
Б.–сырье в произ-ве фенилуксусной к-ты и ее производных, пестицида фоксима (валексона), лек. в-в (дибазол, фенакон, фенамин) и бромбензилцианида.

Для Б. т. всп. 106 °С, т. воспл. 115 °С, т. самовоспл. 498 °С; температурные пределы воспламенения 55–139 °С. Обладает местным раздражающим действием, проникает через неповрежденную кожу; ПДК 0,8 мг/м³; $ЛД_{50}$ 78 мг/кг и 270 мг/кг (перорально; соотв. мыши и крысы).

Впервые Б. получен С. Канниццаро в 1855 взаимод. бензилхлорида с KCN.

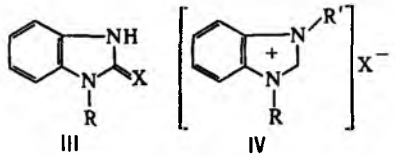
Лит.: Зильберман Е.Н., Реакции нитрилов, М., 1972. *С. К. Смирнов.*

БЕНЗИМИДАЗО́Л, мол. м. 118; бесцв. кристаллы, т. пл. 172 °С; μ $13{,}42 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (25 °С, диоксан); раств. в воде, спиртах, разб. к-тах и щелочах, трудно – в неполярных р-рителях. Амфотерен: pK_a при 25 °С в воде 5,53 и 13,2. Молекулы ассоциированы благодаря водородной связи —NH...NH=. Положения 4 и 7, а также 5 и 6 равноценны вследствие равновесия между таутомерами I и II:



I II

С ионами нек-рых металлов (Ag, Co, Cu и др.) Б. образует в аммиачном р-ре соли. Б. устойчив к действию окислителей, но CrO_3 в 80%-ной H_2SO_4 при 80 °С окисляет его до имидазол-4,5-дикарбоновой к-ты. Сплавление с S превращает Б. в бензимидазол-2-тион, 1-алкилбензимидазолы – в его 1-алкилзамещенные (ф-ла III, X = S, R = Alk). Б. алкилируется алкилгалогенидами и диалкилсульфатами в присут. щелочей в положение 1. При алкилировании N-алкилбензимидазолов образуются соли 1,3-диалкилбензимидазолия (ф-ла IV). Арилирование Б. в положение 1 с помощью галогенаренов протекает обычно в жестких условиях. Действием ацилхлоридов и ангидридов к-т получают N-ацилпроизводные. Б. нитруется смесью HNO_3 и H_2SO_4 в положение 5. При сульфировании образуется 5(6)-сульфокислота. Нуклеоф. замещение протекает в положении 2 лишь с N-производными Б. При нагревании с $NaNH_2$ в диметиланилине образуются 2-аминопроизводные Б., при сплавлении с KOH – бензимидазолоны (ф-ла III, X = O). Металлирование (напр., фенилнатрием) идет в положение 2.



III IV

При взаимод. *о*-фенилендиамина с HCOOH образуются Б., с RCOOH в присут. HCl – 2-алкилбензимидазолы, с ArCHO и ацетатом Cu(I) – 2-арилбензимидазолы (р-ция Вайденхагена). Сам Б. не находит пром. применения, однако его производные являются лек. ср-вами (напр., дибазол), фунгицидами (напр., беномил) и др. См. также *Полибензимидазолы*.

Лит.: Шиппер Э., Дэй А., в кн.: Гетероциклические соединения, пер. с англ., т. 5, М., 1961, с. 161–241; Пожарский А.Ф. [и др.], «Успехи химии», 1966, т. 35, № 2, с. 261–302; Preston P.N., «Chem. Revs.», 1974, v. 74, № 3, p. 279–314; его же, The chemistry of heterocydic compounds, v. 40 (1), Edinburgh, 1981, p. 1–285. *А. М. Симонов.*

БЕНЗИ́НЫ (франц. benzine, от араб. любан джави – яванское благовоние), смеси разл. углеводородов, выкипающие в пределах 30–205 °С. В состав Б., кроме углеводородов (парафиновых, олефиновых, нафтеновых и ароматических), могут входить примеси – серо-, азот- и кислородсодержащие соединения. Б. готовят смешением компонентов, получаемых в осн. переработкой нефти – прямой перегонкой (т. наз. прямогонный Б.), а также крекингом, риформингом, коксованием и др. Применяют гл. обр. в кач-ве горючего для двигателей внутр. сгорания с принудительным воспламенением (карбюраторных и с непосредственным впрыском). Небольшие кол-ва Б. используют как р-рители и промывочные жидкости (см. *Бензины-растворители*).

Т-ра замерзания Б. ниже −60 °С, т. всп. ниже 0 °С. При концентрации паров Б. в воздухе 74–123 г/м³ образуются взрывчатые смеси. $\Delta H^0_{сгор}$ (низшая) 41–44 МДж/кг; C_p 2,0–2,1 кДж/(кг·К); η 0,50–0,65 мм²/с (20 °С); плотн. 0,700–0,780 г/см³ (20 °С); среднее значение коэф. диффузии для паров Б. при атмосферном давлении и 20 °С 9,1 мм²/с. Осн. эксплуатац. характеристики Б., применяемых как горючее, – испаряемость, горючесть, воспламеняемость, хим. стабильность, склонность к образованию отложений, коррозионная активность.

Испаряемость в наиб. мере определяется фракционным составом и давлением насыщ. паров. По этим показателям Б. могут существенно различаться, тогда как показатели, влияющие на испаряемость (напр., коэф. диффузии паров, вязкость, поверхностное натяжение, теплоемкость, плотность), как правило, для всех Б. очень близки. От фракционного состава и давления насыщ. паров Б. зависят скорость прогрева двигателя, износ его деталей, расход горючего, а также такие эксплуатац. характеристики, как возможность пуска двигателя при низких т-рах, склонность к образованию паровых пробок в системе питания, приемистость (см. ниже). Применение Б. с большим содержанием низкокипящих фракций облегчает пуск двигателя, но вызывает образование паровых пробок: при работе двигателя в летнее время года Б. может нагреться до т-ры, при к-рой образуется настолько много паров низкокипящих углеводородов, что массовая производительность бензонасоса снизится, бензовоздушная смесь резко обеднится и потеряет способность воспламеняться от искры зажигания. Кроме того, использование очень «легких» Б. приводит к обледенению карбюратора при низких т-рах, увеличению потерь горючего от испарения при хранении и транспортировке.

В СССР производятся автомобильные Б. зимнего и летнего видов, различающиеся по содержанию низкокипящих

фракций, и авиационные Б. Последние предназначены для поршневых двигателей самолетов и содержат относительно мало низкокипящих углеводородов, чтобы исключить возможность образования паровых пробок при полете на разной высоте (см. табл.).

ОПТИМАЛЬНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА И ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ БЕНЗИНОВ

Показатель	Автомобильные бензины		Авиационные бензины
	летние	зимние	
Т-ра начала перегонки, не ниже, °С	35	не нормируется	40
Т-ра (°С), при к-рой перегоняются:			
10% продукта	70	55	75–82
50% продукта	115	100	105
90% продукта	180	160	145
Т-ра конца кипения, не выше, °С	195	185	180
Давление насыщ. паров при 38°С, кПа	< 66,7	66,7–93,3	29,3–46,0

Экономичность работы двигателя и износ его деталей зависят от т-ры, при к-рой перегоняется 90% Б., и т-ры конца кипения. При высоких значениях этих т-р тяжелые фракции Б. не испаряются во впускном трубопроводе двигателя и поступают в цилиндры в жидком виде. Жидкая часть испаряется в камере сгорания не полностью и через замки поршневых колец и зазоры протекает в картер двигателя. При этом часть Б. не сгорает, что снижает экономичность двигателя. Кроме того, тяжелые фракции смывают со стенок цилиндра масло, увеличивая трение и приводя к износу трущихся деталей. Снижение указанных т-р улучшает эксплуатац. св-ва Б., но приводит к значит. перерасходу горючего.

Сгорание бензовоздушных смесей в двигателях – сложная совокупность процессов, развивающихся в условиях быстро изменяющихся т-р, давлений и концентраций реагирующих в-в. Скорость распространения фронта пламени при норм. сгорании от 15 до 60 м/с. Осн. причина нарушения процесса – появление *детонации*, возможность к-рой определяется способностью углеводородов Б. окисляться в паровой фазе с образованием пероксидов. При повышении концентрации последних выше нек-рого критич. значения происходит взрывной распад с послед. самовоспламенением. При этом появляется детонационная волна (скорость 2000–2500 м/с), в результате чего двигатель перегревается, быстрее изнашивается, дымность отработанных газов увеличивается.

Мера детонационной стойкости Б., т.е. способности нормально сгорать в двигателе при разл. условиях, – *октановое число*, равное содержанию (в % по объему) изооктана в его смеси с *н*-гептаном, при к-ром эта смесь *эквивалентна по детонационной способности испытуемому* топливу в стандартных условиях испытаний. Для авиац. Б. используют также такой показатель, как сортность, к-рый характеризует возможное увеличение мощности (в %) стандартного одноцилиндрового двигателя при переводе его с технич. изооктана на данный Б. при той же степени сжатия в отсутствие детонации. Равномерность распределения октановых чисел по фракциям имеет большое значение, особенно при переменных режимах работы двигателя, в частности при разгоне автомобиля. Если низкокипящие фракции Б. менее стойки к детонации, чем высококипящие, то при каждом изменении режима работы двигателя в течение какого-то времени в камерах сгорания наблюдается детонация.

Из углеводородов, входящих в состав Б., наименьшая детонационная стойкость у норм. парафинов. Октановое число у парафинов и олефинов возрастает с уменьшением длины цепи и увеличением степени разветвленности. Лучшие детонационные св-ва у тех олефинов, у к-рых двойная связь располагается ближе к центру углеродной цепи. Среди диенов более высокая детонационная стойкость у углеводородов с сопряженными двойными связями. Стойкость нафтенов выше, чем у нормальных парафинов, но ниже, чем у ароматич. углеводородов с тем же числом углеродных атомов в молекуле. Уменьшение длины боковой цепи, увеличение ее разветвленности приводит к повышению октановых чисел нафтенов. Ароматич. углеводороды обладают высокой детонационной стойкостью, к-рая увеличивается с уменьшением длины боковой цепи, повышением ее разветвленности, увеличением числа двойных связей и симметрично расположенных алкильных групп.

Бензиновые фракции прямой перегонки сернистых нефтей с концом кипения 180–200 °С содержат 60–80% парафиновых слабо разветвленных углеводородов и имеют октановые числа в пределах 40–50 (редко – ок. 70). Б. термич. крекинга характеризуются бо́льшей детонационной стойкостью (октановые числа 65–70) благодаря высокому содержанию непредельных углеводородов; их добавляют только в автомобильные Б. Еще более высокие октановые числа имеют Б. каталитич. крекинга, что связано гл. обр. с повышенным содержанием в них ароматич. и изопарафиновых углеводородов. Такие Б. часто используют в кач-ве базовых для приготовления товарных высокооктановых Б. Высокая детонационная стойкость Б. каталитич. риформинга (октановые числа 77–86 по моторному методу и 83–96 по исследовательскому) объясняется большим содержанием ароматич. углеводородов и парафинов и олефинов разветвленного строения. У Б. платформинга, содержащих до 70% ароматич. углеводородов, детонационная стойкость велика, но распределена по фракциям неравномерно.

Для улучшения детонационной стойкости базовых Б. применяют высокооктановые компоненты (алкилат, алкилбензол и др.). Перспективно применение метил-*трет*-бутилового эфира – нетоксичной жидкости с октановым числом 117, не влияющей на др. эксплуатац. характеристики Б. при содержании менее 11%. Наиб. эффективный способ повышения детонационной стойкости – добавление *антидетонаторов моторных топлив*. Смесь свинцового антидетонатора с т. наз. выносителями продуктов сгорания – галогензамещенными углеводородами – наз. этиловой жидкостью. Этилированные Б. токсичны, их обязательно окрашивают.

Эффективность этиловой жидкости в повышении октановых чисел зависит от хим. состава Б. Св-во Б. в той или иной мере повышать свою детонационную стойкость при добавлении антидетонаторов принято называть приемистостью.

Наиб. приемистость к свинцовым антидетонаторам у прямогонного Б. Как правило, чем ниже детонационная стойкость Б., тем выше его приемистость. Первые порции свинцовых антидетонаторов более эффективны, чем последующие. Допустимое содержание алкилсвинцовых антидетонаторов в авиац. Б. в 3–4 раза больше, чем в автомобильных.

При сгорании рабочей смеси в двигателе может произойти самопроизвольное воспламенение независимо от времени подачи искры свечей зажигания. Это явление, вызывающее нарушение норм. сгорания, наз. поверхностным воспламенением, или калильным зажиганием. Источниками его м. б. перегретые выпускные клапаны, свечи, кромки прокладок, тлеющие частички нагара и т.д. Калильное зажигание делает сгорание неуправляемым, приводит к снижению мощности и экономичности двигателя.

Калильная стойкость Б. повышается с увеличением октановых чисел. Для оценки склонности Б. к калильному зажиганию приняты т. наз. смеси ТИБ – смеси изооктана с бензолом, содержащие тетраэтилсвинец. В этих смесях изооктан принят за эталон, имеющий 100 условных единиц, а бензол – за эталон, имеющий 0 единиц. За число ТИБ принимают состав такой эталонной смеси, применение к-рой устраняет калильное зажигание в стандартных условиях испытаний.

Большое значение имеет хим. стабильность Б. Реакционноспособные соед., содержащиеся в Б., подвергаются

окислению O_2 воздуха с образованием смолистых в-в, нарушающих работу двигателя. Парафиновые, нафтеновые и ароматич. углеводороды в условиях хранения и транспортировки окисляются относительно медленно. Наиб. склонны к окислению непредельные углеводороды. Наим. стабильны диены с сопряженными двойными связями и производные бензола с двойными связями в боковой цепи. Олефины с двойной связью в конце цепи окисляются труднее, чем со связью в середине цепи. Относительно легко окисляются циклоолефины и олефины с разветвленной цепью. На окисление Б. влияют примеси: серосодержащие соед. в больших концентрациях ускоряют процесс, нек-рые кислородсодержащие соед.–замедляют. Окисление Б. имеет индукц. период; чем больше его длительность, тем Б. стабильнее.

Б. термич. крекинга и коксования содержат большое кол-во реакционноспособных непредельных углеводородов и имеют низкую хим. стабильность. Более стабильные Б. получают с помощью каталитич. процессов. Однако Б. одноступенчатого каталитического крекинга содержат много непредельных углеводородов и имеют невысокий индукц. период окисления. Б. каталитич. риформинга, а также продукты алкилирования, изомеризации, гидрирования прямогонного Б. почти не содержат непредельных углеводородов и отличаются высокой стабильностью.

Наиб. эффективный и экономически выгодный способ повышения хим. стабильности Б.–введение антнокислительных присадок, гл. обр. производных фенола, ароматич. аминов и аминофенолов. Эти соед. ингибируют цепное окисление и тем самым увеличивают длительность индукц. периода (см. *Присадки к топливам*).

Смолистые в-ва, образовавшиеся в результате окисления Б., при испарении углеводородов в карбюраторе оседают на стенках и превращаются в твердые, трудно удаляемые отложения, что мешает работе двигателя. Склонность Б. к образованию смолистых отложений оценивают содержанием (в мг на 100 мл горючего) фактич. смол–продуктов, образующихся при выпаривании горючего в стандартных условиях испытаний. Содержание фактич. смол в авиац. Б. не должно превышать 4 мг/100 мл, в автомобильных–15.

Склонность к образованию нагаров (твердых углеродистых отложений) в камерах сгорания зависит от кол-ва и хим. св-в содержащихся в них ароматич. углеводородов и серосодержащих соед., а также от объема введенной этиловой жидкости.

Коррозионная активность Б. обусловливается присутствием серо- и кислородсодержащих соед., водорастворимых к-т и щелочей. Все серосодержащие соед. в топливах по коррозионному воздействию на металлы принято делить на соед. «активной серы» и соед. «неактивной серы». К первой группе относят H_2S, элементную серу и тиолы (меркаптаны), т. е. в-ва, к-рые могут взаимод. с металлами при обычных т-рах. Показателями коррозионной активности Б. служат обычно общее содержание серы (в %) и кислотность–кол-во мг KOH, необходимое для нейтрализации 100 мл топлива. Общее содержание серы в автомобильных Б. не должно превышать 0,15%, в авиационных–0,05%, кислотность не более 3 и 1 мг KOH/100 мл соответственно.

Б. проникает в организм в осн. через легкие. Опасность отравления существует на всех этапах его произ-ва, транспортировки и особенно при его использовании. ПДК паров от 100 до 300 мг/м^3. При остром отравлении парами появляются головная боль, неприятные ощущения в горле, кашель, раздражение слизистой оболочки глаз, носа, в тяжёлых случаях–головокружение, неустойчивая походка, психич. возбуждение, замедление пульса, иногда–потеря сознания. При хронич. отравлении обычны жалобы на головную боль, головокружение, расстройство сна, раздражительность, повышенную утомляемость, похудание, боли в области сердца и др.

При острых отравлениях необходимы свежий воздух, кислород, сердечные и успокоительные ср-ва. При попадании Б. в желудок принимают внутрь растит. масло (30–50 г). Лица, страдающие функциональными заболеваниями нервной системы и эндокринных органов, к работе с Б. не допускаются.

Лит.: Гуреев А. А., Применение автомобильных бензинов, М., 1972; Гуреев А. А., Жоров Ю. М., Смидович Е. В., Производство высокооктановых бензинов, М., 1981.

А. А. Гуреев.

БЕНЗИ́НЫ-РАСТВОРИ́ТЕЛИ, в основном узкие бензиновые фракции прямой перегонки нефти или вторичных процессов ее термокаталитич. переработки. Важнейшие требования к ним–достаточная летучесть и миним. содержание летучих примесей. Осн. характеристики Б.-р. приведены в таблице.

ХАРАКТЕРИСТИКА БЕНЗИНОВ-РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Показатель	Для резиновой пром-сти	Для лакокрасочной пром-сти	Для промышленно-техн. целей	Экстракционный
Плотн., кг/м^3	700–730	780–790	—	685–725
Пределы выкипания, °С	80–120	156–200	50–170	63–75; 70–98
Содержание, % ароматич. углеводороды	До 1,5–3,0	До 13–16	—	0,5–3,0
сера	До 0,02	До 0,025	До 0,02	0,001–0,01
тетраэтилсвинец	Отсутствует	—	Отсутствует	—
Кислотное число	—	—	Не более 0,5	—
Бромное число	0,9	—	—	Не более 0,06
Иодное число	Не более 0,1	—	Не более 1,3	—
КПВ паров в воздухе, %	1,1–5,4	1,4–6,0	0,82–5,9	—
ПДК, мг/м^3	300	100	300	300

Б.-р. для резиновой пром-сти–легкокипящая фракция дезароматизиров. бензина каталитич. риформинга или бензин прямой перегонки малосернистых нефтей (бензин «галоша»). Используют как р-ритель в произ-ве резиновых клеев. Б.-р. для лакокрасочной пром-сти–высококипящий прямогонный или гидроочищенный бензин (уайт-спирит). Применяют в произ-ве лакокрасочных материалов, в т. ч. быстровысыхающих лаков и масляных красок, пленкообразующих нефтяных составов для защиты металлич. изделий от коррозии, а также пленкообразующих на основе растит. масел (олиф). Б.-р. для промышленно-техн. целей–прямогонный дезароматизиров. бензин (нефрас-С). Используют в пронз-ве искусств. кож, для хим. чистки тканей, удаления маслянисто-смолистых загрязнений с деталей авиац. двигателей, расконсервации и обезжириваиия изделий и т. д. Экстракционный Б.-р.–дезароматизированные (гексановые) фракции бензина каталитич. риформинга (платформинга) или прямогонного бензина. Применяют для извлечения из семян (подсолнечника, сои и др.) масел и их рафинации.

Лит.: Черножуков Н. И., Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов, 6 изд., М., 1978; Товарные нефтепродукты, свойства и применение. Справочник, под ред. В. М. Школьникова, 2 изд., М., 1978; Химмотология в гражданской авиации, М., 1983, с. 121–32.

В. Г. Спиркин.

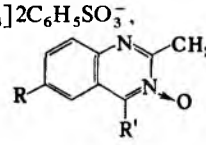
БЕНЗО- И МАСЛОСТО́ЙКОСТЬ полимеров, их способность противостоять длит. воздействию бензина, др. жидких углеводородных топлив и(или) масел. Контакт с этими средами вызывает набухание полимеров (иногда до неск. сотен %), приводящее к ухудшению их мех. св-в и изменению размеров изделий. Как правило, Б.- и м. тем выше, чем больше полярных групп в макромолекуле полимера и чем более упорядочена его структура. К бензо- и маслостойким полимерам относятся, напр., полиамиды, пентапласт, поливиниловый спирт, отвержденные фено- и аминопласты, полисульфидные, бутадиен-нитрильные, фторсодержащие каучуки. Критерий Б.- и м. полимера–относит. изменение массы, линейных размеров, прочностных, деформационных или других св-в образца после его выдержки в определенной среде при разл. т-рах до достиже-

ния сорбционного равновесия. Из-за непостоянства состава пром. топлив и масел для оценки Б.- и м. используют обычно т. наз. стандартные среды (напр., смеси изооктана и толуола в разл. объемных соотношениях).

Лит.: Зуев Ю. С., Разрушение полимеров под действием агрессивных сред, 2 изд., М., 1972.

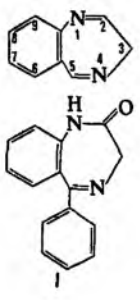
Н. Н. Павлов.

БЕНЗОГЕКСО́НИЙ [1,6-*бис*-(триметиламмоний)гександибензолсульфонат] $[(CH_3)_3\overset{+}{N}(CH_2)_6\overset{+}{N}(CH_3)_3]2C_6H_5SO_3^-$, мол. м. 516,7; бесцв. кристаллы со специфич. запахом; т. пл. 196–202 °С; легко раств. в воде, мало – в этаноле, не раств. в эфире и ацетоне. Получают Б. взаимод. 1,6-*бис*-(диметиламино)гексана с $C_6H_5SO_3CH_3$. Б.– гаиглиоблокирующее ср-во, применяемое при спазмах периферических сосудов, гипертонических кризах, язвенной болезни желудка и 12-перстной кишки.

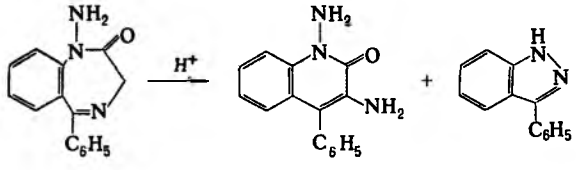


Б. А. Медведев.

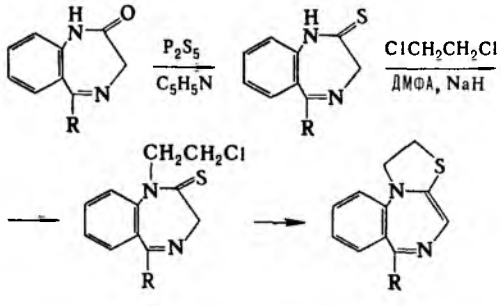
1,4-БЕНЗОДИАЗЕПИ́Н. В своб. виде не выделен. Из производных наиб. изучены 1,2-дигидро-1,4-бензодиазепин-2(3*H*)-оны с ароматич. заместителем в положении 5 (ф-ла I), к-рые не раств. в воде, хорошо раств. в апротонных р-рителях. Обладают слабыми основными св-вами. Нитруются в положение 7, а если оно занято – в *мета*-положение фенильного заместителя. Дальнейшее нитрование идет в положение 9. Галогенирование под действием Cl_2 (*в присут.* $FeCl_3$), NaOCl или N-бромсукцинимида идет соотв. в положения 7, 1 или 3. При действии NH_2Cl происходит аминирование в положение 1. Алкилирование и алкоксилирование идут в положения 1 и 4, реже – в 3. Гидролиз часто сопровождается перегруппировками, напр.:



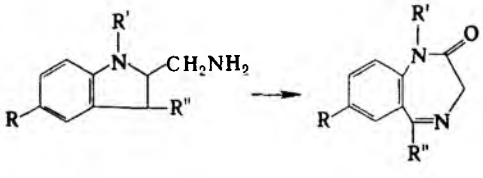
I



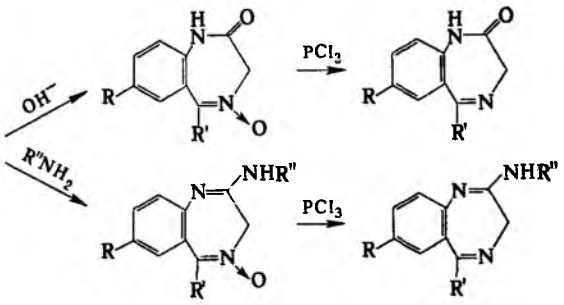
Надкислоты и H_2O_2 окисляют атом N в положении 4. Атом кислорода карбонильной группы легко замещается на серу, что используется для синтеза производных с аннелированными гетероциклами, напр.:



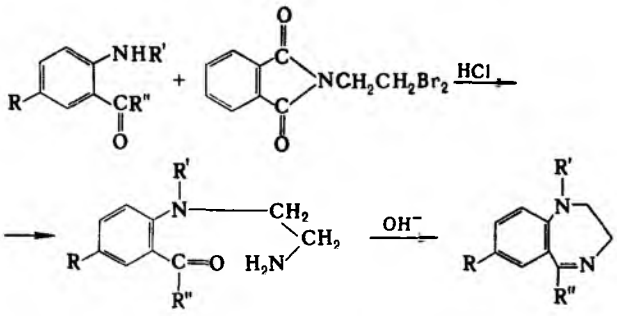
1,2-Дигидро-1,4-бензодиазепин-2(3*H*)-оны м. б. получены окислением аминометилиндолов:



Эти соединения, а также 2-алкиламино-3*H*-1,4-бензодиазепины получают из N-оксидов 2-хлорметилхиназолинов:



Синтез 1,2-дигидро-3*H*-1,4-бензодиазепинов основан на превращ. ароматич. аминокетонов:

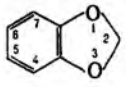


Производные 1,4-Б., напр. диазепам, оксазепам, хлордиазепоксид,– транквилизаторы.

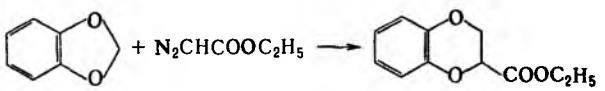
Лит.: Богатский А. В., Андроиати С. А., Головенко Н. Я., Транквилизаторы. 1,4-Бензодиазепины и родственные структуры, К., 1980.

В. Р. Скварченко.

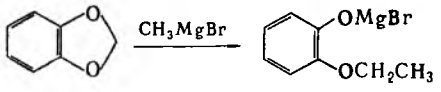
1,3-БЕНЗОДИОКСО́Л, мол. м. 122,1; бесцв. жидкость; т. пл. – 18 °С, т. кип. 60 °С/9 мм рт. ст., 173–175 °С; d_4^{20} 1,1972, n_D^{20} 1,5400; μ $3{,}33\cdot10^{-30}$ Кл·м; $\Delta H^0_{исп}$ – 41,2 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ – 3438 кДж/моль; плохо раств. в воде, смешивается с орг. р-рителями.



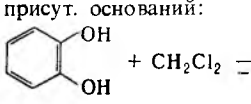
По хим. св-вам 1,3-Б. подобен алкильным эфирам фенолов и 1,3-диоксалану. Бромирование бромной водой приводит к 5,6-дибром-1,3-Б., взаимод. с N-бромсукцинимидом, Cl_2 или Br_2 в CH_3COOH, нитрование и ацилирование по Фриделю–Крафтсу – к 5-замещенным, формилирование под действием *форманилидов* и глиоксиловой к-ты – к 5-формил-1,3-Б. (*гелиотропину*). С PCl_5 1,3-Б. образуют 2,2-дихлорпроизводные; под действием диазоуксусного эфира происходит расширение цикла:



Металлоорг. соединения, напр. BuLi, CH_3MgBr, а также $AlBr_3$ раскрывают кольцо, напр.:



Б. получают нагреванием пирокатехина с CH_2Cl_2, CH_2Br_2, CH_2I_2, CH_2BrCl или метиленсульфатом при 100–140 °С в присут. оснований:

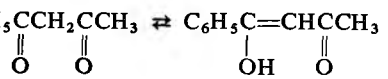


Аналогично синтезируют производные 1,3-Б., к-рые можно получить также взаимод. тетрабром- или тетрахлор-*о*-хинонов с диазометаном. Нек-рые производные, напр. гелиотропин, выделены из растений.

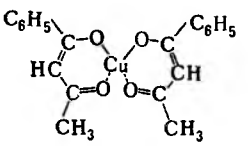
1,3-Б. и его производные используют при синтезе алкалоидов, отдушек в парфюмерной и кондитерской пром-сти (гелиотропин, сафрол), лек. препаратов (хлорида котарнина, гидрохлорида ликорина), инсектицидов (бентиокарб и др.), сиинергиста гербицидов – пиперонилбутоксида.

Лит.: Даукшас В.К. [и др.], «Химия гетероциклических соединений», 1979, № 9, 1183–88; Iaonnides C. [e.a.], «Food Cosmet, toxicology», 1981, v. 19, № 5, p. 657–66. *В. В. Микульшина.*

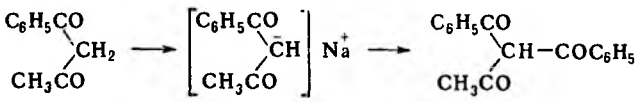
БЕНЗОИЛАЦЕТО́Н (1-фенил-1,3-бутандион, ацетилбензоилметан), мол. м. 162,19; бесцв. кристаллы с резким запахом; т. пл. 61 °С, т. кип. 261–262 °С, 134–136 °С/16 мм рт. ст.; $d_4^{90,5}$ 1,044, $n_D^{77,8}$ 1,5678; γ 39,1 · 10^{-3} Н/м (69 °С); $\Delta H_{возг}$ 83,88 кДж/моль (26,5 °С); pK_a 8,72 (вода; енольная форма). Раств. в спирте, хлороформе, бензоле, диэтиловом эфире, трудно – в воде. В твердом состоянии и парах существует в виде енола (99%), в расплавленном медленно переходит в дикетон:



С α-метилфенилгидразином в среде эфира при 20 °С Б. превращ. в монометилфенилгидразон (т. пл. 78–79 °С), с ионами металлов образует внутрикомплексные соединения, напр.:



Атом Н метиленовой группы Б. замещается на Na и затем полученное соед. легко бензоилируется с образованием ацетилдибензоилметана:

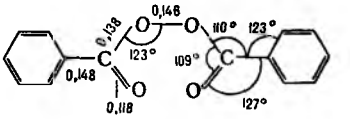


Под действием H_2 в присут. Cu при 350 °С из Б. образуется ацетофенон и ацетальдегид, в присут. Ni при 200 °С – бутилбензол. Б. хлорируется на холоду в среде хлороформа до 1-хлор-1-бензоилацетона, нитруется смесью HNO_3 и H_2SO_4 при – 10 °С до 3-нитробензоилацетона.

В пром-сти Б. получают конденсацией ацетофенона с этилацетатом в присут. C_2H_5ONa при 85–100 °С; выход 50%. Лаб. метод синтеза: пропускание BF_3 через смесь ацетофенона с уксусным ангидридом при охлаждении льдом; выход 83%. Цветная р-ция: красное окрашивание с $FeCl_3$. Б. – душистое в-во в парфюмерии; реагент для концентрирования, экстракционного и хроматографич. разделения и экстракционно-фотометрич. определения Mo(VI), Fe(III), Co(III), Mn(III) и др.; пределы обнаружения 0,01 мкг/мл – 0,01 мг/мл. *Н. Н. Артамонова.*

БЕНЗОИ́ЛПЕРОКСИ́Д (перекись бензоила) $(C_6H_5COO—)_2$, мол. м. 242,23; бесцв. кристаллы. Решетка орторомбическая (a = 0,891 нм, b = 1,424 нм, c = 0,940 нм, z = 4, пространств. группа $P2_12_12_1$); т. пл. 106–108 °С (с разл.); d_4^{25} 1,334; ΔH°_{crop} – 6546 кДж/моль; μ 5,33 · 10^{-30} Кл · м; не раств. в диэтиленгликоле, кремнийорг. жидкостях, плохо раств. в керосине, петролейном эфире, раств. в простых и сложных эфирах, винилхлориде; р-римость (в %): в ацетоне – 15,7; метилэтилкетоне – 16,0; бензоле – 15,8; стироле – 12,5; метилметакрилате – 12,7; этаноле – 1,2.

Структура молекулы приведена ниже (длины связей – в нм):



В ИК-спектре: $\nu_{CO—OO—CO}$ 997 см$^{-1}$, $\nu_{C=O}$ 1792 и 1768 см$^{-1}$, $\nu_{C—O}$ 1224 см$^{-1}$; в спектре ЯМР ^{13}C величина хим. сдвига карбонильного углерода $\delta_{C=O}$ 161 м.д.$^{-1}$ (относительно тетраметилсилана). Термич. распад Б. в р-рах осуществляется по схеме: $(C_6H_5COO—)_2 \rightarrow$ $\rightarrow 2C_6H_5—C(O)O^{\cdot} \rightarrow 2C_6H_5^{\cdot} + 2CO_2$. Образующиеся радикалы могут индуцировать распад Б.; энергия активации термич. распада в бензоле: мономолекулярного 128,4 кДж/моль, индуцированного 105,4 кДж/моль. Для 0,2 М р-ра Б. в бензоле $T_{1/2}$ 15 ч (70 °С), 2,2 ч (85 °С) и 0,4 ч (100 °С).

Б. гидролизуется до C_6H_5COOOH и C_6H_5COOH. Окисляет фосфины R_3P до R_3PO, сульфиды – до сульфоксидов. Эпоксидирует олефины. С фенолом образует *о*-$HOC_6H_4OCOC_6H_5$. Нитруется HNO_3 до *м*-нитробензоилпероксида. Разлагается под действием ионов переходных металлов, щелочей.

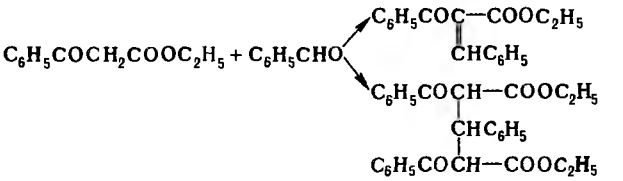
Получают Б. действием бензоилхлорида на водно-щелочной р-р H_2O_2; побочно образуется C_6H_5COOH. Содержание Б. определяют иодометрически в среде ацетона на холоду. Выпускают Б. в виде гранул (98% Б.), влажного порошка (22–28% H_2O), паст на основе диметилфталата, трикрезилфосфата, силиконового масла (50% Б.). Применяют как инициатор радикальной полимеризации, источник фенильных радикалов в орг. синтезе, отвердитель полиэфирных смол, вулканизующий агент, отбеливатель жиров, масел.

Б. легко воспламеняется и горит с большой скоростью; в большой массе горение переходит во взрыв. Взрывается также при нагр. и мех. воздействии (при содержании воды выше 20% устойчив при ударе и трении). Воспламеняется при контакте с нек-рыми орг. в-вами и под действием минер. к-т. Вызывает ожоги кожи и слизистых оболочек; ПДК 5 мг/м^3.

Лит.: Антоновский В.Л., Органические перекисные инициаторы, М., 1972. *В. Л. Антоновский.*

БЕНЗОИЛУ́КСУСНЫЙ ЭФИ́Р (этиловый эфир бензоилуксусной к-ты, этилбензоилацетат) $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$, мол. м. 192,22; бесцв. вязкая жидкость; т. кип. 265–270 °С (с разл.), 137 °С/4 мм рт. ст.; d_4^{25} 1,1106, n_D^{25} 1,5254; очень плохо раств. в воде, легко – в спирте, эфире, бензоле, хлороформе, CCl_4.

При кипячении с H_2O или разб. H_2SO_4 разлагается до CO_2, этанола и ацетофенона. Атом водорода CH_2-группы замещается на Na, благодаря чему эфир легко алкилируется и ацилируется, например при кипячении его Na-производного с C_2H_5I образуется этилбензоилуксусный эфир. Б. э. конденсируется с альдегидами, напр.:

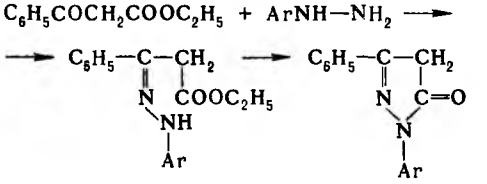


При нагр. Б. э. с ароматич. аминами в инертном р-рителе получают арилиды, применяемые как азосоставляющие в произ-ве азокрасителей:

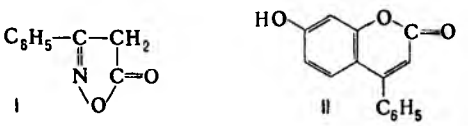
$$C_6H_5COCH_2COOC_2H_5 + ArNH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5COCH_2CONHAr + C_2H_5OH$$

При взаимод. с арилгидразинами в спирте образуются арилгидразоны, циклизующиеся в 1-арил-3-фенил-5-пиразо-

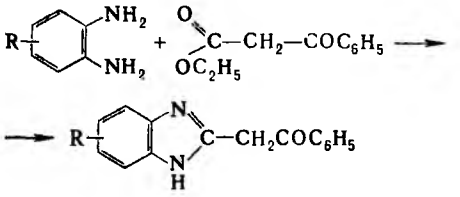
лоны, используемые в пром-сти как цветообразующие компоненты для кинофотоматериалов:



Аналогично Б. э. реагирует с гидроксиламином, превращаясь в изоксазолон (ф-ла I). Реакция с резорцином в присутствии H_2SO_4 приводит к 7-гидрокси-4-фенилкумарину (II).



С *о*-фенилендиамином или его замещенными Б. э. взаимод. с образованием производных бензимидазола:



В пром-сти Б. э. получают взаимод. ацетоуксусного эфира с бензоилхлоридом в щелочной среде с послед. отщеплением ацетильной группы при обработке водным р-ром смеси NH_3 с NH_4Cl; выход 94,5%.

Б. э.–фиксатор запаха в парфюмерии (запах фруктов). Для Б. э. т. вспл. 141 °С, т. самовоспл. 260 °С. ПДК 70 мг/м³ (расчетная). *Н. Н. Артамонова.*

N-БЕНЗОЙЛ-N-ФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИ́Н (N-гидрокси-N-фенилбензамид, БФГА) $C_6H_5N(OH)COC_6H_5$, мол. м. 213,14; бесцв. кристаллы, т. пл. 121–122 °С; плохо раств. в воде, умеренно – в этаноле, бензоле и диэтиловом эфире. Значительно устойчивее к действию окислителей и света, чем купферон. В водном р-ре pK_a 8,15 (25 °С). В спектре поглощения $\lambda_{макс}$ 255–260 нм (при pH 2). С ионами металлов БФГА образует плохо р-римые в воде комплексные соед. белого цвета. Многие комплексы экстрагируются неводными р-рителями. БФГА получают взаимод. фенилгидроксиламина с бензоилхлоридом. Применяют как реагеит для экстракционного разделения, экстракционно-фотометрич., экстракционно-титриметрич. и гравиметрич. определения мн. металлов.

Лит.: Пилипенко А. Т., Органічні реактиви в неорганічному аналізі, Київ, 1972; Majumdar A. K., N-benzoylphenylhydroxylamine and its analogues, Oxf.–N. Y.,–[a. o.], 1972. *А. Т. Пилипенко.*

БЕНЗОИЛФТОРИ́Д (фторангидрид бензойной к-ты) C_6H_5COF, мол. м. 124,11; бесцв. жидкость с запахом горького миндаля; т. пл. –28,5 °С, т. кип. 156 °С, 46 °С/12 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,1490, n_D^{15} 1,4988; ε 22,7; раств. в бензоле, эфире. По хим. св-вам – типичный представитель фторангидридов карбоновых к-т. Получают действием безводиого HF или фторидов металлов на C_6H_5COCl. Ограниченно применяется в лаб. практике для синтеза фторангидридов орг. и неорг. к-т. Обладает лакриматорным действием.

А. Ю. Волконский.

БЕНЗОИЛХЛОРИ́Д (хлорангидрид бензойной к-ты) C_6H_5COCl, мол. м. 140,52; бесцв. жидкость с острым запахом, дымящая на воздухе; т. пл. –0,5 °С, т. кип. 197,2 °С; плотн. 1,212 г/см³ (20 °С); n_D^{20} 1,5537; давление пара (кПа): 0,3 (73,0 °С), 13,3 (128,0 °С), 53,3 (172,8 °С); $\Delta H^0_{сгор}$ – –3279,9 кДж/моль; ε 29(0 °С). Раств. во всех соотношениях в эфире, CS_2, бензоле; легко гидролизуется кипящей водой и р-рами щелочей (холодной водой – медленно) до бензойной к-ты. Атомы хлора в Б. очень подвижны. Б. восстанавливается H_2 (кат. – Pd) до C_6H_5CHO, замещает подвижный атом Н, напр. в спиртах, аминах, на бензоильную группу (р-ция Шоттена – Баумана). Конденсируется с ароматич. углеводородами в присут. эквимолекулярного кол-ва $AlCl_3$ с образованием диарилкетонов (р-ция Фриделя – Крафтса), взаимод. с Na_2O_2 при 0 °С, давая бензоилпероксид.

В пром-сти Б. получают: а) фосгенированием бензойной к-ты при 140–150 °С:

$$C_6H_5COOH + COCl_2 \rightarrow C_6H_5COCl + CO_2 + HCl$$

б) гидролизом бензотрихлорида избытком (2–3%) карбоновой к-ты (напр., ледяной уксусной) в присут. 3–4% H_2SO_4 или водой кат. – $FeCl_3$):

$$C_6H_5CCl_3 + CH_3COOH \rightarrow C_6H_5COCl + CH_3COCl + HCl$$

Процесс ведут при 95–100 °С и обычном давлении в эмалиров. аппарате с мешалкой. Из реакц. смеси Б. выделяют ректификацией в вакууме; выход 90–95%. Побочный продукт – CH_3COCl (~ 600 кг/т), к-рый также находит пром. применение. Лаб. метод получения: взаимод. бензойной к-ты с PCl_5 или $SOCl_2$.

Б. – бензоилирующее ср-во, в частности в синтезе индигоидных красителей; применяется также для получения бензоилпероксида, ангидрида бензойной к-ты.

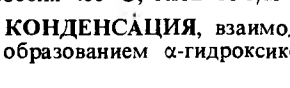
Б. горюч; т. самовоспл. 519 °С, т. воспл. 88 °С, т. вспл. 81 °С; КПВ 81–99%. Раздражает слизистые оболочки глаз, дыхат. путей, кожу; ПДК паров 5 мг/м³. *Г. В. Моцарев.*

БЕНЗОЙ́Н (2-гидрокси-1,2-дифенилэтанон, бензоилфенилкарбинол, α-гидрокси-α-фенилацетофенон) $C_6H_5CH(OH)COC_6H_5$, мол. м. 212,25. Для (+)-формы т. пл. 133–134 °С, $[\alpha]_D^{20}$ +118,1° (ацетон; концентрация 1,3% по массе). Для (–)-формы т. пл. 134–135 °С, $[\alpha]_D^{20}$ –118,1° (ацетон; концентрация 0,9%). Для рацемата т. пл. 137 °С, т. кип. 343–344 °С, 188 °С/10 мм рт. ст.; d_4^{134} 1,079; μ $11{,}67 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (бензол). Окислит.-восстановит. потенциал в водном спирте $E_{1/2}$ –1,420 В. Р-римость при 20 °С (г в 100 г р-рителя): в воде –0,05; эфире – 1,12; пиридине – 20; уксусной к-те при 110 °С – 150. Оптически активные формы рацемизуются под действием минер. к-т и щелочей. Б. окисляется HNO_3 или O_2 воздуха (кат. – соли Cu) в бензил; нагреванием с HI превращ. в дибензил $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$, под действием спиртов, насыщенных HCl, – в алкоксибензоин $C_6H_5CH(OAlk)COC_6H_5$, при взаимод. с галогеналкилами в ДМСО в присут. щелочей – в 2-алкил-2-алкоксибензоин; с гидроксиламином образует оксим, с формамидом – 4,5-дифенилимидазол.

В пром-сти Б. получают бензоиновой конденсацией бензальдегида в водном р-ре спирта (кат. – цианиды щелочных металлов); выход 90–95%. Лаб. способ: из фенилглиоксаля и бензола в присут. $AlCl_3$. Б. – промежут. продукт в произ-ве ПАВ; его алкокси- и алкилалкоксипроизводные – сенсибилизаторы фотополимеризации виниловых эфиров при получении лакокрасочных покрытий. Б. и его оксимы – реагенты для определения Zn, Cu, Mo, W.

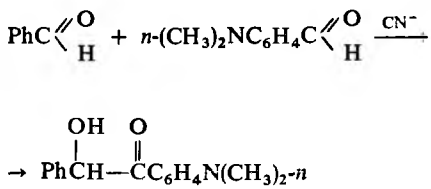
Пылевоздушная смесь Б. взрывоопасна; т. самовоспл. аэрогеля 350 °С, аэрозоля 433 °С; КПВ 18 г/м³. *Н. Б. Карпова.*

БЕНЗОИНОВАЯ КОНДЕНСА́ЦИЯ, взаимод. двух молекул альдегида с образованием α-гидроксикетона (ацилоина):

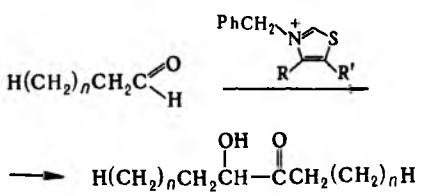


Классич. Б. к. – превращение ароматич. альдегидов в ароматич. ацилоины (бензоины), катализируемое цианидами. Вместо последних можно применять *тетракис*-(диалкиламино)этилены (источники нуклеоф. карбенов) или четвертичные соли тиазолия в присут. оснований.

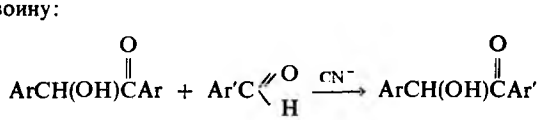
С цианидами р-цию проводят в кипящем водно-спиртовом р-ре в течение 1–3 ч. Применение солей тиазолия в присут. триэтиламина позволяет осуществлять Б. к. в этаноле, диоксане, ДМФА или без р-рителя при комнатной т-ре. Многие ароматич. альдегиды, с трудом или вовсе не образующие симметричные бензоины, легко конденсируются с др. альдегидами, образуя несимметричные бензоины, причем CO-группа в последних располагается у кольца, несущего электронодонорные заместители, напр.:



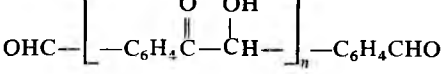
В присут. ионов CN^- неароматич. альдегиды вступают в Б. к. только с альдегидами, не содержащими α-атомов водорода. Однако применение в кач-ве катализаторов тиазолиевых солей позволяет получать ацилоины из алифатич. альдегидов, напр.:



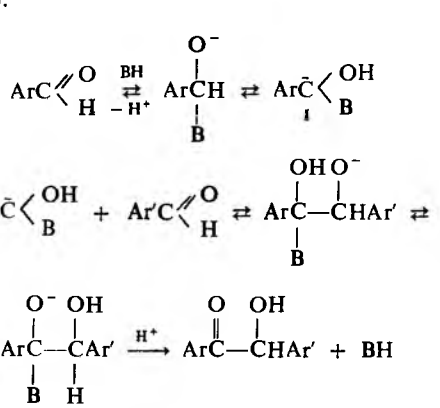
Б. к. обратима: обработка цианидом K смеси бензоина с альдегидом или с др. бензоином приводит к смешанному бензоину:

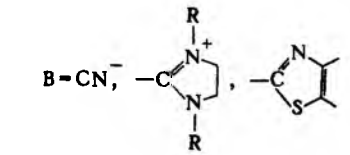


При Б. к. терефталевого альдегида образуется полимер, содержащий бензоиновые группировки:



Механизм Б. к. включает стадию образования карбаниона (ф-ла I):





Симметричные и несимметричные бензоины широко используют для синтеза дезоксибензоинов, бензилов, гидробензоинов, γ-дикетонов, производных γ-кетокислот и др.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 739–47; Lappert M. F., Maskell R. K., «J. Chem. Soc. Chemical Communications», 1982, № 11, p. 580–81.

Н. П. Гамбарян.

БЕНЗО́ЙНАЯ КИСЛОТА́ (бензолкарбоновая к-та) C_6H_5COOH, мол. м. 122,05; бесцв. кристаллы; т. пл. 122,4 °C, т. кип. 249,2 °C, 133 °C/10 мм рт. ст., т. возг. 100 °C; d_4^{24} 1,316; η 1,67 мПа·с (122,5 °C), 1,26 мПа·с (130 °C); $\Delta H^0_{пл}$ 18 ± 0,1 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 527 Дж/г, $\Delta H^0_{возг}$ 686 Дж/г. Р-римость при 25 °C (г в 100 г р-рителя): в воде – 0,34 (1,77 при 70 °C; Na-соли – 61,2), абс. этаноле – 58,4; эфире – 40,8; бензоле – 12,2. Б. к. обладает всеми хим. св-вами монокарбоновых к-т. При 370 °C она разлагается до бензола и CO_2 (в небольшом кол-ве образуются фенол и CO); процесс ускоряется в присут. порошкообразных Cu или Co. При взаимод. с бензоилхлоридом при повыш. т-рах Б. к. превращается в бензойный ангидрид $(C_6H_5CO)_2O$ – кристаллы; т. пл. 42 °C, т. кип. 360 °C; р-римость в воде 0,01 г/л; устойчив в воде и холодных р-рах щелочей.

Б. к. и ее эфиры содержатся в эфирных маслах (напр., в гвоздичном), толуанском и перуанском бальзамах, бензойной смоле. Производное Б. к. и глицина – гиппуровая к-та $C_6H_5CONHCH_2COOH$ – продукт жизнедеятельности животных.

Осн. пром. способ получения Б. к.: жидкофазное окисление толуола воздухом при 130–160 °C и давл. 308–790 кПа (кат. – бензоаты Co и Mn, промотированные соединениями Br); выход близок к теоретическому. Б. к. может быть получена также гидролизом бензотрихлорида $C_6H_5CCl_3$ или бензонитрила.

Б. к. и ее соли обладают высокой бактерицидной и бактериостатич. активностью, резко возрастающей с уменьшением pH среды. Благодаря этим св-вам, а также нетоксичности Б. к. применяют как консервант в пищ. пром-сти (добавка 0,1% к-ты к соусам, рассолам, фруктовым сокам, джемам, мясному фаршу и др.), антисептик в медицине (гл. обр. в дерматологии), парфюмерии и косметике. Б. к. используют в произ-ве фенола, капролактама, бензоилхлорида, как добавку к алкидным лакам, улучшающую блеск, адгезию, твердость и хим. стойкость покрытия.

Большое практич. значение имеют соли и эфиры Б. к. (бензоаты). Бензоат Na – консервант пищ. продуктов, стабилизатор полимеров, ингибитор коррозии в теплообменниках, отхаркивающее ср-во в медицине. Бензоат аммония (т. возг. 160 °C, т. разл. 198 °C) – аитисептик, консервант в пищ. пром-сти, ингибитор коррозии, стабилизатор в произ-ве латексов и клеев. Бензоаты переходных металлов – катализаторы жидкофазного окисления алкилароматич. углеводородов в бензойную к-ту. Сложные эфиры Б. к. (см. табл.) от метилового до изоамилового – душистые в-ва. Ме-

СВОЙСТВА ЭФИРОВ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}
Метилбензоат	– 12,21	199,5; 95/25	1,0888	1,570
Этилбензоат	– 34,7	212,4; 106/25	1,0468	1,5051
Изоамилбензоат	—	262	0,9925	1,493
Бензилбензоат	21	323; 187/20	1,1192	1,5681

тил- и этилбензоаты входят в состав эфирных масел – иланг-илангового, туберозы, гвоздики. Метилбензоат – р-ритель эфиров целлюлозы. Изоамилбензоат – компонеит

фруктовых эссенций. Бензилбензоат – фиксатор запаха в парфюмерии, р-ритель душистых в-в, антисептик, репеллент от моли.

Для Б. к. т. воспл. 121–131 °С. Раздражает кожу; вдыхание аэрозоля вызывает судорожный кашель, насморк, иногда тошноту и рвоту.

Получение Б. к. при сухой перегонке бензойной смолы было описано еще в сер. 16 в.; в 1832 Ф. Вёлер и Ю. Либих установили ее структуру.

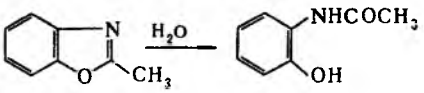
Лит.: Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х., Органическая химия, пер. с нем., М., 1979; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 3, N.Y., 1978, p. 778.

Ю. Л. Москович.

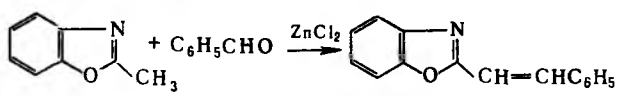
БЕНЗО́ЙНАЯ СМОЛА́ (росный ладан), продукт, получаемый подсочкой деревьев рода стиракс семейства стираксовых (напр., Sturax benzoin, Styrax tonkinensis), дикорастущих и разводимых в Юго-Вост. Азии и на о-вах Малайского архипелага. Белое в-во, быстро твердеющее и постепенно темнеющее на воздухе; обладает запахом ванили с пряным оттенком; т. размяг. 75–90 °С; плотн. 1,10–1,17 г/см^3; плохо раств. в жирах, спирте (2,5%), не раств. в воде. Содержат до 60% бензойных и коричных эфиров смоляных спиртов, ок. 30% свободных бензойной или (и) коричной к-ты и их эфиров, до 1,5% ванилина, а также конифериловый спирт, следы бензальдегида и др. Б. с. – душистое в-во и фиксатор запаха в парфюмерии, антисептик в косметике и медицине.

Л. А. Хейфиц.

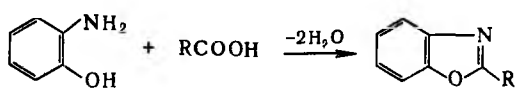
БЕНЗОКСАЗО́Л, мол. м. 119,10; бесцв. кристаллы; т. пл. 30,5 °С, т. кип. 182,5 °С; d_4^{20} 1,1754; μ 4,89·10^{-30} Кл·м; плохо раств. в воде, хорошо – в конц. HCl; легко летуч с водяным паром. Б. – слабое основание; электроф. замещение идет предпочтительно в положение 6. Нуклеофилы атакуют Б. в положение 2, напр. при взаимод. с NH_2OH в присут. оснований образуется 2-аминобензоксазол. Цикл Б. устойчив к действию окислителей, напр. при взаимод. $KMnO_4$ с алкилбензоксазолами окисляется лишь алкильная группа. Под действием воды, водных р-ров к-т и щелочей Б. и его производные гидролизуются, напр.:



2-Алкилбензоксазолы вступают в конденсацию с альдегидами, напр.:



Производные Б. получают гл. обр. взаимод. *о*-аминофенолов с карбоновыми к-тами и их производными, напр.:

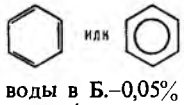


При R = H образуется Б. Применяют Б. для получения цианиновых красителей. См. также *Полибензоксазолы.*

Лит.: Корифорт Дж., в кн.: Гетероциклические соединения, пер. с англ., т. 5, М., 1961, с. 340–67.

Н. Е. Агафонов.

БЕНЗО́Л, мол. м. 78,11; бесцв. жидкость с характерным запахом; т. пл. 5,53 °С, т. кип. 80,1 °С; d_4^{20} 0,879, n_D^{20} 1,5011; η 0,6468 мПа·с (20 °С); γ 28,18 мН/м (25 °С); $\Delta H^0_{пл}$ 9,843 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 30,77 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ – 3303,72 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 82,98 кДж/моль; S^0_{298} 269,38 Дж/(моль·К); $p_{крит}$ 4,91 МПа, $t_{крит}$ 289,5 °С; ε 2,284 (20 °С).



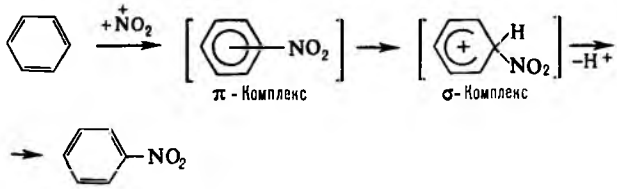
Р-римость в воде 0,073% по массе (25 °С), воды в Б. – 0,05% (26 °С). Неограниченно раств. в углеводородах, эфирах, хуже – в метаноле, не раств. в этиленгликоле, глицерине; растворяет жиры, каучуки, гудрон, серу, фосфор, иод. Образует азеотропные смеси (см. табл.).

ХАРАКТЕРИСТИКА АЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЕЙ БЕНЗОЛА

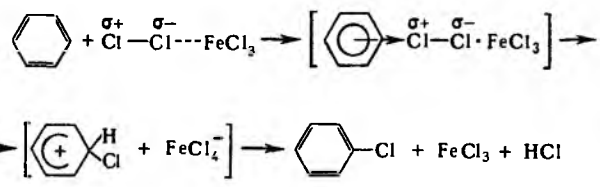
Второй компонент смеси	Т. кип., °С	Содержание бензола, % по массе
Вода	69,8	91,0
Муравьиная к-та	71,0	67,0
Метанол	58,0	62,0
Этанол	67,93	67,5
Пропанол	77,1	83,1
Изопропанол	71,9	66,2

Молекула Б. – плоский правильный шестиугольник с внутр. углами 120° и расстоянием между атомами углерода 0,139 нм. В УФ-спектре в этаноле максимумы при 184 нм (lg ε_λ 4,77), 203,5 нм (lg ε_λ 3,87), 254,5 нм (lg ε_λ 2,31).

Б. – родоначальник углеводородов ароматич. ряда. Хим. св-ва определяются наличием в молекуле стабильной замкнутой системы π-электронов (см. *Ароматичность, Ароматические соединения*). Он склонен к донорно-акцепторному взаимод. с соед., имеющими дефицит электронов; в результате образуются малостабильные и существующие только в р-рах π-комплексы, к-рые могут превращ. в более прочные σ-комплексы. Способностью Б. к комплексообразованию определяется его склонность к электроф. замещению – наиб. характерным для Б. р-циям, напр.:

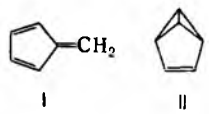


Катализаторы электроф. замещения – обычно к-ты Льюиса, облегчающие образование промежут. комплексов и ускоряющие основную р-цию, напр. хлорирование:



Б. сульфируется до бензолсульфокислот, алкилируется олефинами с образованием алкилбензолов. В зависимости от природы первого введенного заместителя дальнейшее электроф. замещение направляется преим. в *орто-* и *пара*-положения или в *мета*-положение.

Для Б. характерна устойчивость к действию высоких т-р и окислителей. Лишь выше 650 °С он частично превращ. в дифенил, выше 750 °С разлагается на углерод и водород. Б. не изменяется под действием H_2CrO_4 и $KMnO_4$, с O_2 в присут. катализаторов (V, Mo) при 350–450 °С образует малеиновый ангидрид. Гидрируется до циклогексаиа в присут. разл. катализаторов (напр., в присут. Ni при 120–200 °С и 2,96–6,94 МПа). Щелочными металлами в жидком NH_3 восстанавливается до 1,4-циклогексадиена. При фотохим. *присоединении хлора* превращ. *в гексахлорциклогексан.* При УФ-облучении способен к циклоприсоединению и изомеризации в фульвен (ф-ла I) и бензвален (II).



I II

Наиб. старый метод пром. получения Б.: выделение его из предварительно охлажденных пирогазовых продуктов

коксования каменных углей абсорбцией орг. поглотителями, напр. маслами кам.-уг. и нефтяного происхождения; для отделения поглотителя используют перегонку с водяным паром. От примесей (напр., тиофена) *сырой бензол* отделяют гидроочисткой. Осн. кол-во Б. получают риформингом (470–550 °С) нефтяной фракции, выкипающей при 62–85 °С; извлекают экстракцией. Б. высокой чистоты получают экстрактивной перегонкой с ДМФА. Б. выделяют также из жидких продуктов пиролиза нефтепродуктов, образующихся в произ-ве этилена и пропилена. При избытке ресурсов толуола Б. производят деалкилированием последнего, к-рое проводят термнч. способом при 600–820 °С в присут H_2 и водяного пара или каталитически при 227–627 °С в присут. цеолитов или оксидных катализаторов. Наиб. экономически выгодно выделение Б. из продуктов пиролиза, но ресурсы этого источника недостаточны, поэтому б. ч. его производят риформингом. Доля коксохим. Б. в общем балансе невелика. В лабораториях особо чистый Б. синтезируют декарбоксилированием бензойной к-ты.

Специфич. р-ция обнаружения Б. в присут. гомологов: встряхивают смесь углеводородов с аммиачным р-ром $Ni(CN)_2$; при наличии Б. выпадает осадок комплексного соед. $Ni(CN)_2NH_3(C_6H_6)$.

Осн. области применения Б. (более 80%): произ-во этилбензола, кумола и циклогексана; остальное кол-во – для получения анилина, малеинового ангидрида, как компонент моторного топлива для повышения октанового числа, как р-ритель и экстрагент в произ-ве лаков, красок, ПАВ и др.

Для Б. т. всп. – 11 °С, т. самовоспл. 534 °С, КПВ 1,5–8%. Сильно раздражает кожу; в высоких концентрациях Б. оказывает судорожное действие; при многократных воздействиях низких концентраций наблюдаются изменения в крови и кроветворных органах; ПДК 5 мг/м³.

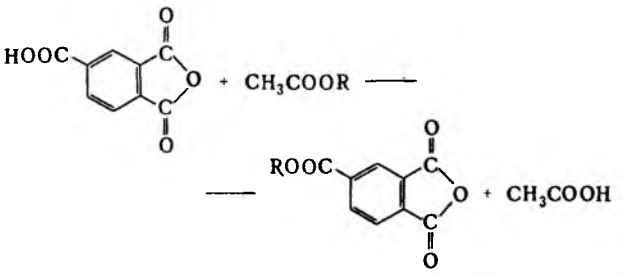
Транспортируют в железнодорожных цистернах, снабженных оборудованием для разогрева продукта.

Б. открыт М. Фарадеем в 1825 при пиролизе китового жира; впервые синтезирован Э. Мичерлихом в 1833 декарбоксилированием бензойной к-ты.

Лит.: Соколов В. З., Хардампович Г. Д., Производство и использование ароматических углеводородов, М., 1980; Эфрос Л. С., Горелик М. В., Химия и технология промежуточных продуктов, Л., 1980; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 1, М., 1981, с. 314–455.

Н. Н. Артамонова.

БЕНЗОЛПОЛИКАРБО́НОВЫЕ КИСЛО́ТЫ $C_6H_{6-n}(COOH)_n$, бесцв. кристаллы. Св-ва Б. к., содержащих от 3 до 6 карбоксильных групп, приведены в таблице. О дикарбоновых к-тах см. *Фталевая кислота, Изофталевая кислота, Терефталевая кислота.* Б. к. умеренно раств. в воде, хорошо – в этаноле, ацетоне, эфире, этилацетате, ДМФА. Выше 200 °С или при кипячении с двухкратным кол-вом уксусного ангидрида превращ. в ангидриды, из к-рых наиб. практич. значение имеет *пиромеллитовый диангидрид.* Со щелочами и основаниями образуют соли; с $SOCl_2$ и $COCl_2$ (кат. – вторичные амины) – хлорангидриды. Полностью этерифицируются при нагр. со спиртами; переэтерифицируются при взаимод. со сложными эфирами низкомол. карбоновых к-т. Ангидриды трикарбоновых к-т реагируют с последнимн по своб. группе COOH:



Эфиры Б. к. взаимод. с этиленгликолем (кат. – к-ты и основания) с образованием полиэфиров. Хлорангидриды и ангидриды при взаимод. с NH_3 и аминами превращ. в амиды и имиды; пиромеллитовый диангидрид реагирует с диаминами, образуя полиимиды. Метиловые эфиры Б. к. при обработке $LiAlH_4$ образуют гидроксиметилбензолы. Три- и тетракарбоновые к-ты при 200–220 °С [кат. – $Co(CO)_8$] декарбоксилируются до смеси изофталевой и терефталевой к-т.

В пром-сти тримеллитовую к-ту получают окислением псевдокумола: 1) воздухом в уксусной к-те при 170–250 °С и 1,5–3,0 МПа (кат. – соли Co, Mn); 2) 7–10%-ным р-ром HNO_3 при 170–190 °С и 2,0 МПа (кат. – HCl, HBr); 3) сначала воздухом при 150–160 °С (кат. – соли Co) с образованием смеси моно- и дикарбоновых к-т, затем 15–20%-ным р-ром HNO_3 при 150–160 °С и 3,0–3,5 МПа. Выход 95%. Нагреванием при 200–220 °С к-ту превращают в ангидрид (т. пл. 168 °С, т. кип. 390 °С), к-рый очищают дистилляцией. Тримезиновую к-ту синтезируют окислением мезитилена воздухом так же, как псевдокумол, или р-ром $KMnO_4$ в щелочной среде при 100 °С. Диангидрид пиромеллитовой к-ты получают окислением дурола воздухом в газовой фазе при 350–500 °С (кат. – V_2O_5, модифицированный Mo; выход 85%) или смесью $Na_2Cr_2O_7$ с Na_2CrO_4 при 260–290 °С под давлением CO_2 3,0–3,5 МПа (выход 99%). Остальные Б. к. получают в лаборатории окислением соответствующих алкилзамещенных бензола действием $KMnO_4$ в щелочной среде при 100 °С или в присут. катализатора.

Триметиллитовый ангидрид – отвердитель эпоксидных смол, хлорангидрид (т. пл. 68–69 °С, т. кип. 175 °С/15 мм рт. ст.) используют для синтеза полиимидоамидов. Эфиры три-

СВОЙСТВА БЕНЗОЛПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Кислота	Мол. м.	Т. пл., °С	pK_{a_1}	pK_{a_2}	pK_{a_3}	pK_{a_4}	S^0_{298}, кДж/моль	Р-римость в 100 г воды, г	
								25°С	100°С
Гемимеллитовая (1,2,3-бензолтрикарбоновая)	210,15	197	2,8	4,2	5,87	—	1160	3,15 (19°С)	Хорошо раств.
Тримеллитовая (1,2,4-бензолтрикарбоновая)	210,15	238	2,52	3,84	5,20	—	1179	2,1	60
Тримезиновая (1,3,5-бензолтрикарбоновая)	210,15	380	2,12	3,84	4,70	—	1190	0,24	6,4
Меллофановая (1,2,3,5-бензолтетракарбоновая)	254,16	241	2,06	3,25	4,73	6,21	1562	Раств.	Хорошо раств.
Пренитовая (1,2,3,4-бензолтетракарбоновая)	254,16	253	2,38	3,51	4,44	5,81	1549	—	—
Пиромеллитовая (1,2,4,5-бензолтетракарбоновая)	254,16	281	1,92	2,87	4,49	5,63	1571	1,5	> 30
1,2,3,4,5-Бензолпентакарбоновая*	298,17	238	1,80	2,73	3,97	5,25	1930	Раств.	Хорошо раств.
Меллитовая (бензолгексакарбоновая)**	342,18	288	1,40	2,19	3,31	4,78	2299	Раств.	"

* pK_{a_5} 6,26. ** pK_{a_5} 5,89, pK_{a_6} 6,96.

меллитовой к-ты, напр. триизооктилтримеллитат (т. кип. 283 °С/2,5 мм рт. ст.), применяют как пластификаторы. Тримезиновая к-та – промежут. продукт в произ-ве текстильно-вспомогат. в-в для крашения полиамидных волокон. Пиромеллитовый диангидрид – отвердитель эпоксидных смол, ингибитор коррозии; его используют также в произ-ве азопигментов, полиимидов; тетраэфиры пиромеллитовой к-ты – пластификаторы виниловых полимеров.

Пыль ангидридов Б. к., превращающихся в присут. влаги в к-ты, при контакте с кожей вызывает раздражение. Для тримеллитового ангидрида $ЛД_{50}$ 1,25 г/кг (мыши, перорально); ПДК 0,05 кг/м^3; т. всп. 227 °С. Для тримезиновой к-ты $ЛД_{50}$ 8,37 г/кг (крысы, перорально). ПДК пиромеллитового диангидрида 5 мг/м^3.

Лит.: Ullmanns Encyklopädie, Bd 9, Weinheim – N. Y., 1976, S. 150.

Н. Б. Карпова.

БЕНЗОЛСУЛЬФАМИ́ДЫ (*амиды бензолсульфокислот*), бесцв. кристаллы. Для бензолмоносульфамида $C_6H_5SO_2NH_2$ мол. м. 157,19; т. пл. 156 °С, т. возг. 140 °С/0,015 мм рт. ст.; μ $17{,}3 \cdot 10^{-30}$ и $15{,}82 \cdot 10^{-30}$ Кл·м при 20 °С соотв. в диоксане и бензоле. Для бензол-1,2-, бензол-1,3- и бензол-1,4-дисульфамидов общей ф-лы $C_6H_4(SO_2NH_2)_2$ мол. м. 236,27; т. пл. 252, 227 и 288 °С соответственно. Бензол-1,3,5-трисульфамид $C_6H_3(SO_2NH_2)_3$ имеет мол. м. 315,350, т. пл. 346–347 °С. Б. плохо раств. в холодной воде (напр., р-римость бензолсульфамида 0,43% по массе при 16 °С, бензол-1,3- и бензол-1,4-дисульфамидов – 0,16 и 0,07% при 20 °С соотв.), хорошо раств. в спирте, эфире, умеренно – в уксусной к-те, практически не раств. в хлороформе, бензоле, лигроине.

Б. – слабые к-ты; с основаниями образуют соли (напр., $C_6H_5SO_2NHNa$); медленно гидролизуются щелочами, очень легко – минер. к-тами. При взаимод. с $NaNO_2$ в конц. H_2SO_4 выделяют N_2 и превращ. в бензолсульфокислоту. Реагируют с Cl_2 или Br_2 в водном р-ре щелочи, а также с гипогалогенидами щелочных или щел.-зем. металлов с образованием солей N-галогенбензолсульфамидов типа $[C_6H_5SO_2NHal]^-M^+$, где Hal = Cl или Br. Аналогичные р-ции в присут. уксусной к-ты приводят к N,N-дихлор(дибром)бензолсульфамидам, напр. $C_6H_5SO_2NCl_2$. Бензолмоносульфамид с бензоилхлоридом при 140 °С дает бензоилбензолсульфамид $C_6H_5CONHSO_2C_6H_5$, разлагающийся выше 150 °С на бензонитрил и бензолсульфокислоту. С солями диазония в избытке КОН на холоду Б. образуют арилазиды (напр., $C_6H_5SO_2NH_2 + ArN_2X^- \rightarrow ArN_3 + C_6H_5SO_2H$), в нейтральной среде – сульфанилтриазены $ArN{=}N{-}NHSO_2C_6H_5$, с сульфохлоридами RSO_2Cl в водиом р-ре щелочи – несимметричные дисульфимиды $C_6H_5SO_2NHSO_2R$.

В *пром-сти* получают бензолмоносульфамид, бензол-1,3- и бензол-1,4-дисульфамиды взаимод. соответствующих бензолсульфохлоридов с водным р-ром NH_3 или $(NH_4)_2CO_3$ при 70–90 °С. Алкилзамещеиные Б. синтезируют из бензолсульфохлоридов и первичных или вторичных аминов в водной среде либо в инертном р-рителе (бензол, ацетон); р-цию проводят в присут. NaOH, $NaHCO_3$, $CaCO_3$ или избытка исходного амина при 20–80 °С.

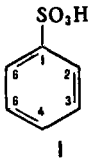
Цветная р-ция на Б.: образование темных кристаллов при смешении Б. с 2,5%-ным р-ром КОН и затем с р-ром I_2 и KI.

Б. – промежут. продукты в произ-ве моно- и дихлораминов Б (см. *Хлорамины*). Алкилбензолсульфамиды – пластификаторы. Б., содержащие в бензольном кольце группы NH_2, – промежут. продукты в произ-ве сульфамидных препаратов, азокрасителей и оптич. отбеливателей. Для бензолмоносульфамида ПДК 1,5–2,0 мг/м^3 (рекомендуемая).

Лит.: Промышленные хлорорганические продукты. Справочник, под ред. Л. А. Ошина, М., 1978, с. 367–68.

Н. Б. Карпова.

БЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛО́ТЫ $C_6H_{6-n}(SO_3H)_n$, бесцветные, очень гигроскопичные и расплывающиеся на воздухе кристаллы; раств. в воде, спиртах, ацетоне, плохо – в бензоле, не раств. в гексане. Большинство из них не имеет четких т-р плавления, поэтому для идентификации используют их хлорангидриды, кристаллич. бензилтиурониевые соли, напр. $C_6H_5SO_3^-[(H_2N)_2CSCH_2C_6H_5]^+$, или амиды (см. *Бензолсульфохлориды, Бензолсульфамиды*). Многие Б. выделены лишь в виде Na-солей. Практич. значение имеют: бензолмоносульфокислота (ф-ла I) – мол. м. 158,18; т. пл. 65–66 °С [для моногидрата и гемигидрата 45–46 и 43–44 °С соотв.; μ $12{,}58 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (бензол; 25 °С)]; бензол-1,3-дисульфокислота – мол. м. 238,21; т. затв. 137 °С.



I

Б. – сильные к-ты, напр. для монобензолсульфокислоты pK_a 0,7. При взаимод. с PCl_5, $SOCl_2$, SO_2Cl_2, $COCl_2$ или др. образуют сульфохлориды, со спиртами – сложные эфиры, напр. $C_6H_5SO_2OR$. При плавлении со щелочами сульфогруппы замещаются на гидроксил; при нагр. с KCN до 80–100 °С получают нитрилы. Бензолпента- и бензолгексасульфокислоты устойчивы к действию электроф. и нуклеоф. реагентов. Сульфогруппа в Б. пассивирует ароматич. кольцо и является *мета*-ориентантом. Так, при сульфировании к-ты I высококонц. олеумом образуется только бензол-1,3-дисульфокислота; дальнейшее сульфирование до бензол-1,3,5-трисульфокислоты удается осуществить только при нагр. до 275 °С с 65%-ным олеумом в присут. солей Hg; бензолмоносульфокислоту не удалось ацилировать по р-ции Фриделя – Крафтса. Бензол-1,3-дисульфокислота при длительном нагревании в 90%-ной H_2SO_4 при 235 °С частично изомеризуется в бензол-1,4-дисульфокислоту; равновесная смесь содержит 66% 1,3-изомера и 34% 1,4-изомера.

В пром-сти бензолмоносульфокислоту получают пропусканием перегретых паров бензола (150–160 °С) через нагретую до 100–120 °С 94–96%-ную H_2SO_4; выделяют в виде Na-соли (т. пл. 490 °С с разл.). Применяют в произ-ве феиола, а также как катализатор этерификации, дегидратации, полимеризации и деполимеризации. Способ получения бензол-1,3-дисульфокислоты – нагревание к-ты I при 80 °С с 65%-ным олеумом. Применяют ее в произ-ве резорцина и азокрасителей. Бензол-1,2,4,5-тетрасульфокислоту синтезируют гидролизом бензолгексасульфокислоты 10%-ной H_2SO_4 при 180 °С; выделена в виде тетра-Na-соли; выход 87%. Т-ра плавления ее бензилтиуроииевой соли 248–249 °С. Пента-Na-соль бензолпентасульфокислоты получеиа кипячением гекса-Na-соли бензолгексасульфокислоты с порошком Fe; выход 95,4%. Т-ра плавления ее бензилтиурониевой соли 146–147 °С. Бензолгексасульфокислота получена взаимод. 2,3,5,6-тетрахлорнитробензола с Na_2SO_3 в присут. $CuSO_4$; выход 75%. Выделена в виде тригидрата. Т-ра плавления ее бензилтиурониевой соли 231,5–232,5 °С. В ИК-спектре отсутствуют полосы колебаний ароматического кольца.

Лит.: Ворожцов Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 4 изд., М., 1955; Сигэру Оаэ, Химия органических соединений серы, пер. с япон., М., 1975; Kirk – Othmer encyclopedie, 3 ed., v. 22, N. Y., 1982, p. 48.

Н. Н. Артамонова.

БЕНЗОЛСУЛЬФОХЛОРИ́ДЫ (хлорангидриды бензолсульфокислот, бензолсульфонилхлориды). Бензолмоносульфохлорид $C_6H_5SO_2Cl$ (мол. м. 176,62) – желтая вязкая жидкость; т. пл. 14,5 °С, т. кип. 251,5 °С (с разл.), 154 °С/20 мм рт. ст.; d_{15}^{15} 1,3842, n_D^{20} 1,5115; μ $14{,}9101 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (бензол; 20 °С). Бензол-1,2-, бензол-1,3- и бензол-1,4-дисульфохлориды $C_6H_4(SO_2Cl)_2$ (мол. м. 275,06) – бесцв. кристаллы; т. пл. 139,5, 63,0 и 143,0 °С соотв., для 1,3-изомера т. кип. 211 °С/20 мм рт. ст. Бензол-1,3,5-трисульфохлорид $C_6H_3(SO_2Cl)_3$ (мол. м. 373,5) – бесцв. кристаллы; т. пл. 143 °С.

Б. легко разлагаются при нагр. от 100 до 200 °С с выделением SO_2. Медленно гидролизуются холодной водой, быстро – при кипячении в присут. к-т либо оснований. Взаимод. с водным р-ром NH_3 или $(NH_4)_2CO_3$ в присут. NaOH, $NaHCO_3$ или др. с образованием бензолсульфамидов, напр.:

$$C_6H_5SO_2Cl + NH_3 \rightarrow C_6H_5SO_2NH_2 + HCl$$

При р-ции со спиртами или феиолами превращ. в эфиры сульфокислот, напр. $C_6H_5SO_2OR'$ (см. *Сульфонаты*). Бензолмоносульфохлорид нитруется в *мета*-положение азотной к-той в олеуме.

В пром-сти бензолмоиосульфохлорид получают взаимод. бензола с избытком хлорсульфоновой к-ты при 30–35 °С, бензол-1,3-дисульфохлорид – из *м*-бензолдисульфоната Na и PCl_5 или из бензолмоносульфохлорида и HSO_3Cl. В лаборатории Б. синтезируют взаимод. бензолсульфокислот с PCl_5 или $COCl_2$.

Бензолмоносульфохлорид – сырье для получеиия бензолсульфамида и метилового эфира бензолсульфокислоты, широко применяемых в производстве красителей и лекарственных веществ; исходный продукт для сиитеза хлорамина Б. Из бензол-1,3-дисульфохлорида получают бензол-1,3-дисульфогидразид, применяемый в производстве порофоров.

Лит.: Ullmanns Encyclopädie, Bd 8, Weinheim – N.Y., 1974, S. 417, 420.

Н.Н. Артамонова.

БЕНЗОНИТРИ́Л (нитрил бензойиой к-ты, фенилцианид) C_6H_5CN, мол. м. 103,13; бесцв. жидкость с миндальным запахом; т. затв. – 12,8 °С, т. кип. 191,1 °С, 69,2 °С/10 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,0051, n_D^{20} 1,5289; ур-ние температурной зависимости давлеиия пара: $\lg p$ (мм рт. ст.) = 8,2457 – 2481,6/T (303–463 К); $p_{крит}$ 4,20 МПа, $t_{крит}$ 426,2 °С; η 1,24 мПа·с (25 °С) и 0,876 мПа·с (50 °С); μ $13{,}01 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; ε 25,2 (25 °С); γ 39,0 мН/м; $\Delta H^0_{обр}$ – 218,8 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ – 3,62 МДж/моль; C^0_p 1,845 кДж/(кг·*К*) (22–186 °С). Смешивается во всех соотношениях с ацетоном, беизолом, хлороформом, этилацетатом и др. орг. р-рителями, плохо раств. в воде (1% при 100 °С); хорошо растворяет неорг. соли, напр. $AlCl_3$, $FeCl_3$, $AgNO_3$. Образует азеотропные смеси с феиолом (20% Б.), фенилацетатом (51%), этилкарбаматом (43%) с т. кип. 192,0, 189,5, 182,1 °С соответственно.

По хим. св-вам Б. – типичный ароматич. нитрил. Вступает в р-ции с участием группы CN (гидролиз до бензойной к-ты C_6H_5COOH или бензамида $C_6H_5CONH_2$, восстановление до бензиламина $C_6H_5CH_2NH_2$) и бензольного ядра (напр., галогенирование, нитрование). В присут. оснований тримеризуется с образованием 2,4,6-трифенил-1,3,5-триазина, т. наз. киафенина.

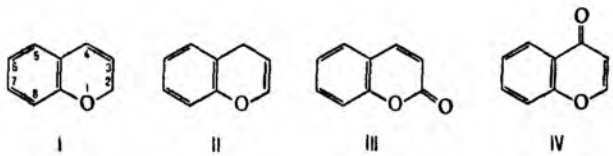
В небольших кол-вах Б. содержится в кам.-уг. смоле. В пром-сти его получают в осн. окислит. аммонолизом толуола при 300–450 °С (кат. – оксиды Mo, Sn или V), в небольших кол-вах – дегидратацией бензамида или бензоата аммония. Последний метод, а также способы синтеза Б. дистилляцией бензальдоксима $C_6H_5CH{=}NOH$ с уксусным ангидридом или из хлористого фенилдиазония $C_6H_5N_2Cl$ по р-ции Зандмейера используются в лаборатории. Б. – сырье в произ-ве гуанамино-формальдегидных смол; азеотропный агент при разделении смеси нафталина с алкилнафталинами; р-ритель хлориров. каучуков, нитратов и ацетатов целлюлозы.

Для Б. т. всп. 79 °С. Умеренно токсичен; $ЛД_{50}$ 800 мг/кг (крысы, перорально).

Лит.: Зильберман Е. Н., Реакции нитрилов, М., 1972; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed. v. 15, N.Y., 1981.

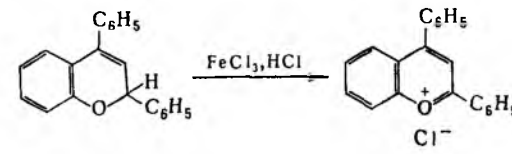
С.К. Смирнов.

БЕНЗОПИРА́НЫ (хромены). Существуют только в виде производных двух изомеров – бензо-α-пирана (2*H*-хромена, ф-ла I) и бензо-γ-пирана (4*H*-хромена, II). Важнейшие производные: *бензопирилия соли*, *кумарин* (III) и бензо-γ-пирон (хромон, IV).

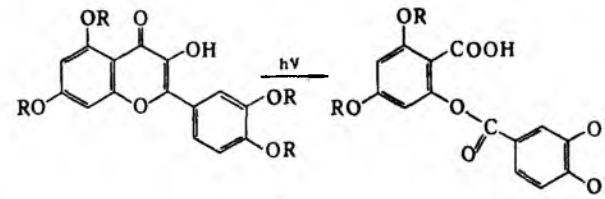


I II III IV

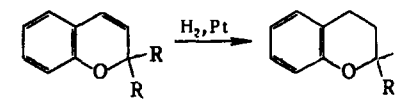
Б. – неустойчивые соед.; под действием окислителей в кислом р-ре образуют соли бензопирилия, напр.:



При окислении $KMnO_4$ Б. превращ. в кумарины или хромоны. Действие H_2O_2 в щелочной среде и фотохим. р-ция с синглетным кислородом приводит к расщеплению цикла, напр.:

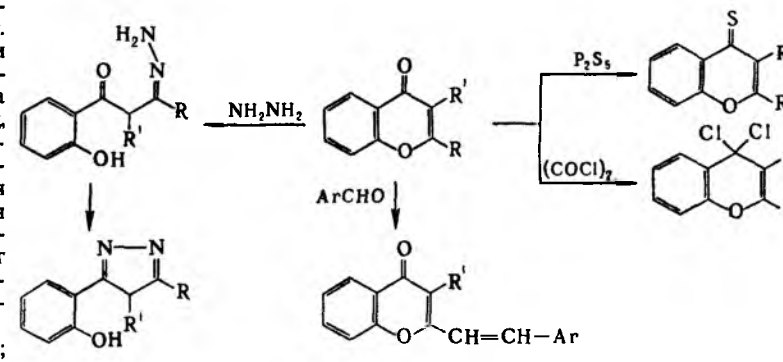


При каталитич. гидрировании производные 2*H*- и 3*H*-хроменов образуют хроманы, напр.:

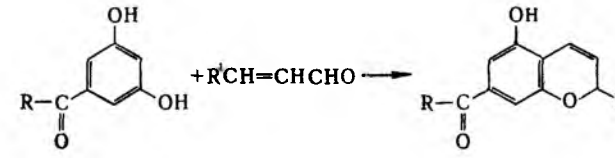


Б. легко присоединяют нуклеоф. агенты в положенне 2, реактивы Гриньяра – в положения 2 и 4.

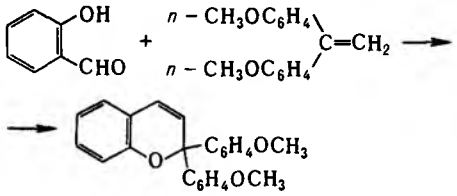
Хромоны устойчивы к действию электроф. агентов. Нитруются в жестких условиях в положение 6; под действием света присоединяют алкены по двойной связи гетерокольца; вступают в р-цию с альдегидами; при взаимод. с гидразином образуют производные пиразола; при р-ции с P_2S_5 дают соотв. *тиохромоны* и 4,4-дихлорхромены по схемам:



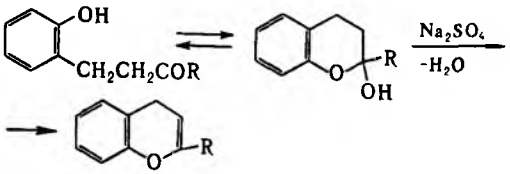
2*H*-Хромены получают нагреванием производных резорцина с ненасыщ. альдегидами в присутствии пиридина:



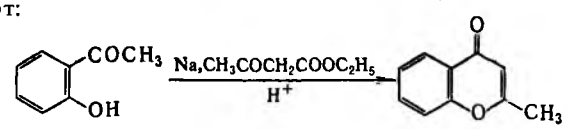
2,2-Дизамещенные синтезируют из салицилового альдегида и 1,1-диарилэтилена в прнсутствии $HClO_4$ и CH_3COOH:



3*H*-Хромены получают действием уксусного ангидрида или Na_2SO_4 на β-(*о*-гидроксифенил)этилалкил- или арилкетоны по р-ции:



Хромон синтезируют мягким окислением хромана; его производные – конденсацией фенолов с эфирами β-кетокислот:

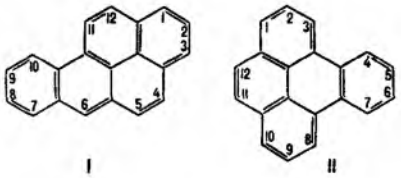


Структура Б.–фрагмент нек-рых алкалоидов, флавоноидов, токоферолов, антоцианов. Производные хромена и хромона относятся к витаминам группы Р (рутин, квертицин, рамнетин), являются спазмолитич. и гипотензивными ср-вами (келлин, карбохромен).

Лит.: Гетероциклические соединения, пер. с англ., т. 2, М., 1954, с. 275–85.

Е. Н. Караулова.

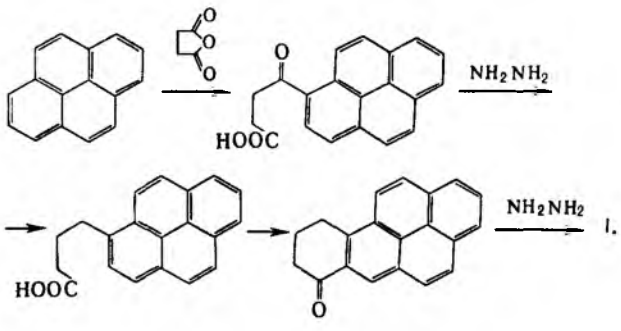
БЕНЗОПИРЕ́НЫ, мол. м. 252,32. Существует в виде двух изомеров – 1,2-Б. и 4,5-Б. (ф-лы соотв. I и II).



I II

1,2-Б. (3,4-бензпирен) – светло-желтые кристаллы. Из смеси бензол – метанол кристаллизуется форма с т. пл. 175–176,5 °С и плотн. 1,351 г/см^3, из амилацетата – с т. пл. 179,5–180,5 °С и плотн. 1,282 г/см^3. 1,2-Б. раств. в орг. р-рителях, водном р-ре метанола, с водой образует коллоидные р-ры. Дает стабильные комплексы (1 : 1 и 1 : 2) с серебром. Гидрируется в прнсут. PtO_2 в 4,5-дигидро-1,2-Б. и 1′,2′,9′,10′-тетрагидро-1,2-Б. Окисляется хромовой к-той до 1,2-бензопирен-3,8-диона (т. пл. 295 °С) и 3,4-бензопирен-5,8-диона (т. пл. 245 °С). Ацилируется уксусным ангидридом в присут. $AlCl_3$ в 8-ацетил-1,2-Б. Электроф. замещение идет в положение 3.

1,2-Б. препаративно получают из пирена по схеме:

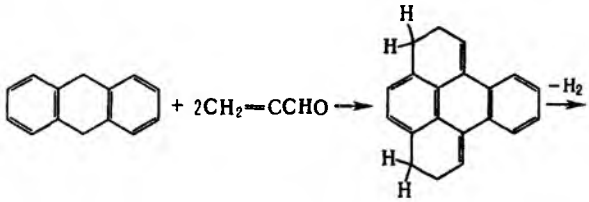


1,2-Б. содержится в кам.-уг. смоле, в почве; образуется при пиролизе стирола, ацетилена, тетралина, фенилбутилнафталина; 1,2-Б. и его производные присутствуют в табачном дыме, воздухе больших городов. Его экстрагируют из высококипящих фракций кам.-уг. смолы.

Цветные р-ции на 1,2-Б.: красный осадок при взаимод. с 4-нитрофенилдиазонийхлоридом; оранжево-красное окрашивание с зеленой флуоресценцией при действии с H_2SO_4; образование красных кристаллов с пикриновой к-той (т. пл. 197–198 °С).

1,2-Б.–один из наиб. сильных канцерогенов. Обладает значит. эстрогенной активностью; в опытах на мышах попадание спиртового р-ра на кожу вызывает развитие опухоли в течение 90–100 сут, внутримышечная инъекция – быстрое развитие саркомы.

4,5-Б.–светло-желтые кристаллы; т. пл. 178–179 °С (пикрата –229–230 °С); раств. в орг. р-рителях. Содержится в кам.-уг. смоле, откуда его выделяют экстракцией, а также в почве. Образуется при высокотемпературном пиролизе ацетилена. Препаративно получается взаимод. 9,10-дигидроантрацена с акролеином в присут. HF при 3–20 °С с послед. дегидрированием при перегонке над Hg:



Канцерогенными св-вами 4,5-Б. не обладает.

Лит.: Клар Э., Полициклические углеводороды, пер. с англ., т. 1-2, М., 1971.

Н. Б. Картова.

БЕНЗОПИРИДАЗИ́НЫ, мол. м. 121,14. Существуют в виде двух изомеров – бензо[*d*]пиридазина, или фталазина (ф-ла I), и бензо[*c*]пиридазина, или циннолина (II).



I II

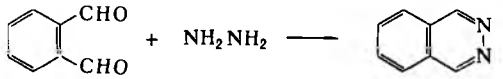
Светло-желтые кристаллы (см. табл.); хорошо раств. в воде, спирте, бензоле, хлороформе.

СВОЙСТВА ИЗОМЕРНЫХ БЕНЗОПИРИДАЗИНОВ

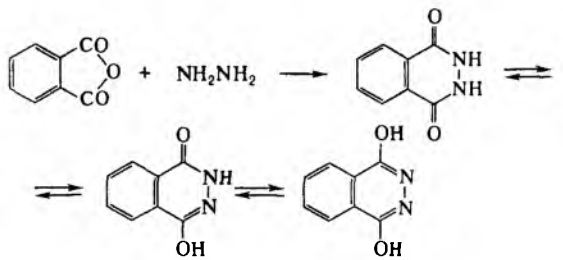
Показатель	Фталазин	Циннолин
Т. пл., °С	90–91	40–41
Т. кип., °С	315–317, 175/17 мм рт. ст.	114/0,35 мм рт. ст.
μ, Кл·м	$16{,}25 \cdot 10^{-30}$	$13{,}68 \cdot 10^{-30}$
pK_a (вода, 25°С)	3,5	2,7
$\lambda_{макс}$ в УФ-спектре, нм	360, 290, 258	390, 322, 286, 276

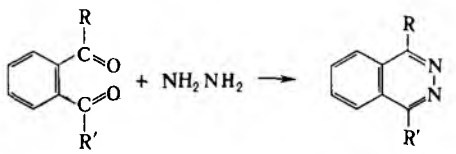
Электроф. замещение идет в Б. гл. обр. в положения 5 и 8; реакц. способность др. положений для циннолина уменьшается в ряду 6, 7 > 3 ≫ 4. Группы Hal, CH_3SO_2, CH_3SO, NO_2, SH в положениях 1 и 4 фталазина, 3 и 4 циннолина, а также Hal в бензольном кольце легко замещаются при р-циях Б. с алкоголятами, аминами, NH_3, гидразином. Алкилзамещенные в положениях 1 и 4 для фталазина или 4 для циннолина конденсируются с хлоралем, бензальдегидом, фталевым ангидридом. При окислении щелочным р-ром $KMnO_4$ фталазин образует пиридазин-4,5-дикарбоновые к-ты, а циннолин – пиридазин-3,4-дикарбоновые к-ты. Окисление фталазина монопероксифталевой к-той, а циннолина – H_2O_2 в уксуснокислой среде приводит к N-оксидам.

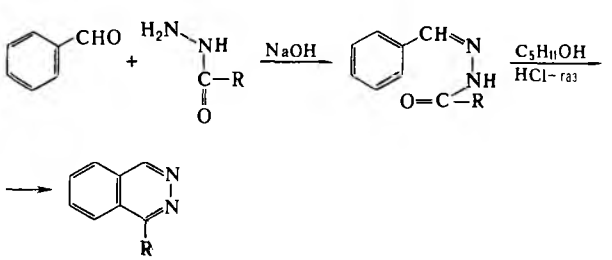
Фталазин получают взаимод. фталевого альдегида со спиртовым р-ром гидразингидрата:



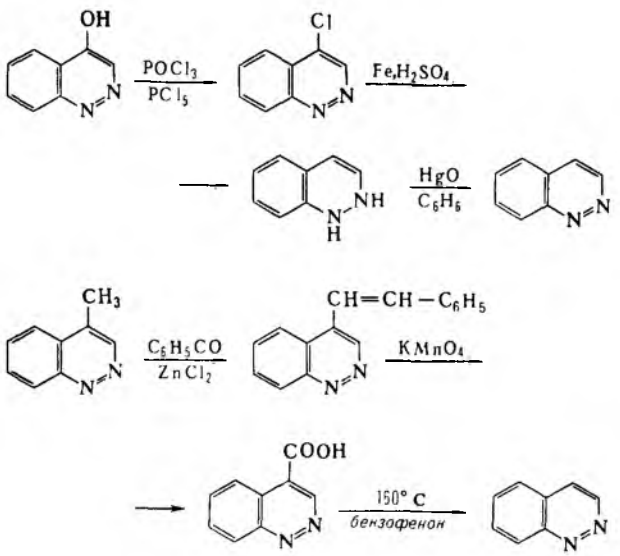
Производные фталазина, не имеющие заместителей в бензольном кольце, образуются по р-циям:



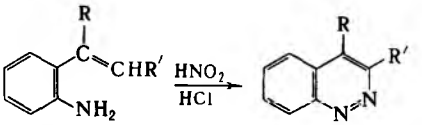




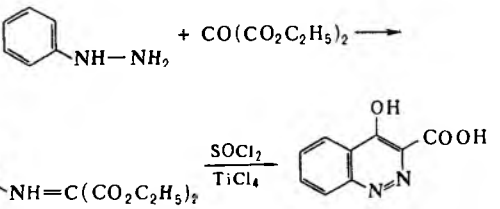
Циннолин синтезируют из 4-гидроксицинналина, восстанавливая промежут. хлорпроизводное, или из 4-метилциннолина, напр.:



Внутримолекулярная циклизация производных *о*-аминостирола или *о*-аминоацетофенона приводит соотв. к замещенным циннолина или 4-гидроксицинналина, напр.:



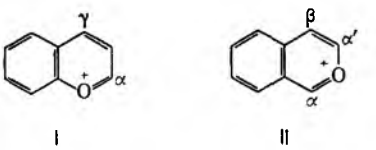
Производные 4-гидроксицинналина получают также по р-ции:



Гидрохлорид 1-гидразинофталазина (апрессин) и 1,4-дигидразинофталазина (непрессол) – спазмолитич. и гипотензивное ср-во. Циннолин токсичен.

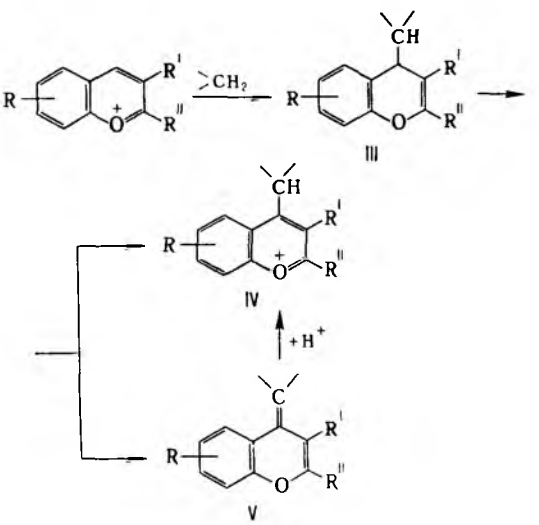
Лит.: Иванский В. И., Химия гетероциклических соединений, М., 1978; Гетероциклические соединения, пер. с англ., т. 6, М., 1960, с. 117–94; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 8, М., 1985, с. 160–64. *Е. Н. Караулова.*

БЕНЗОПИРИ́ЛИЯ СО́ЛИ (соли хромилия), содержат в молекуле катион бензопирилия структуры I или II. Хим. св-ва этих структур различны вследствие фенольного характера кислорода в I и кетонного – во II.

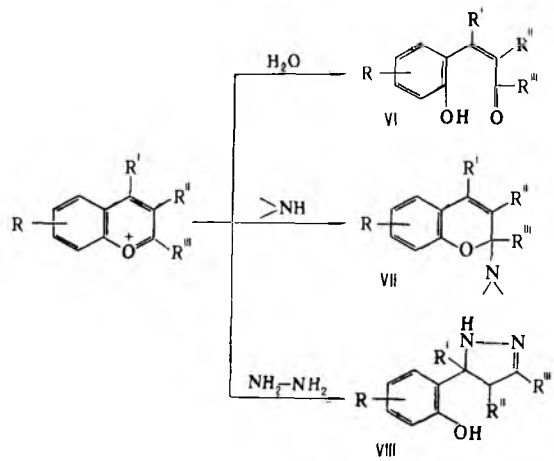


I II

Соед. I не обменивает атом кислорода на др. гетероатомы и не превращ. в замещенные нафталина. Из его производных наиб. реакционноспособны соли со своб. α- и γ-положениями или содержащие в этих положениях функц. группы (Cl, OR и др.). Атака нуклеоф. агентов (метиленовые соед., эфиры фенолов, диалкиланилины, аминокислоты и др.) по γ-положению приводит к образованию аддукта III, новой соли бензопирилия IV или ее ангидрооснования V:

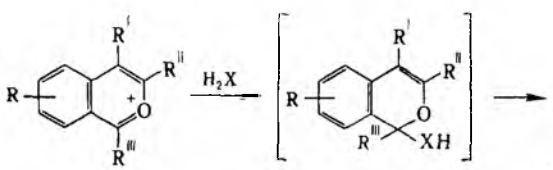


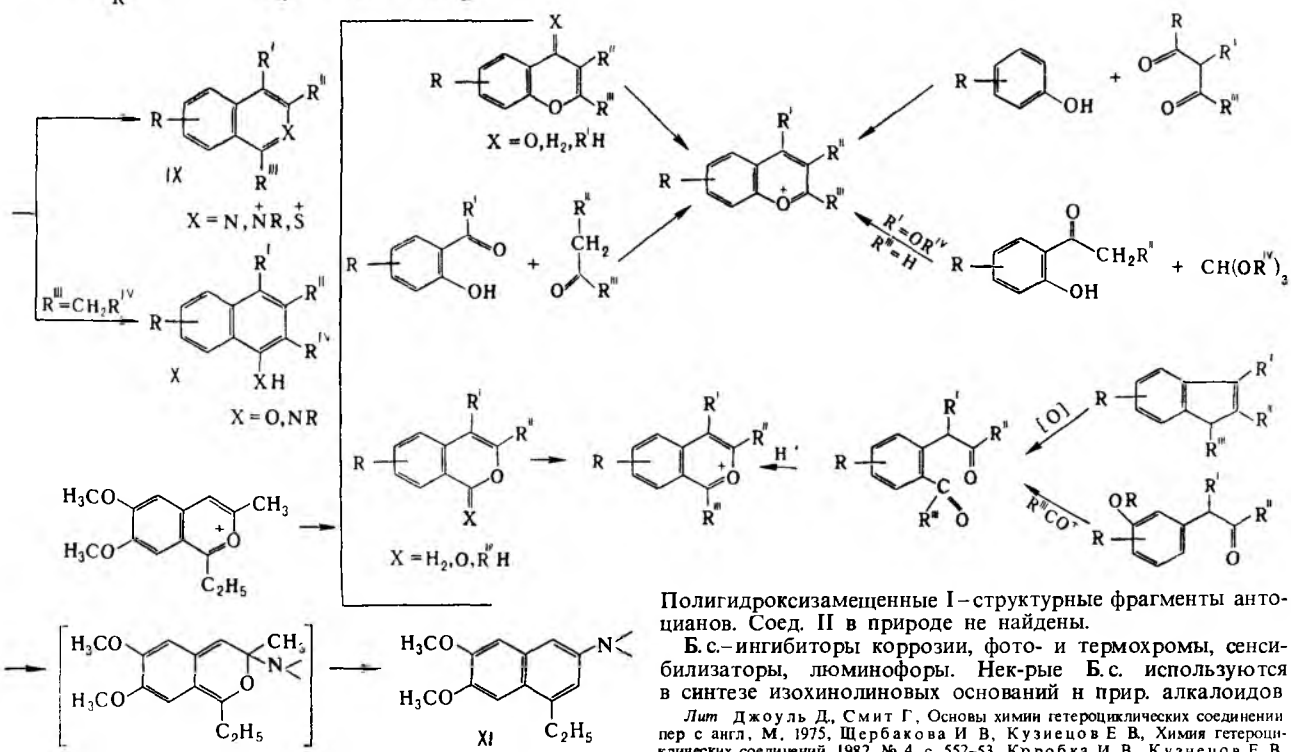
Присоединение нуклеофила в α-положение обычно ведет к образованию *о*-гидроксихалконов (VI), аддуктов VII или VIII, напр.:



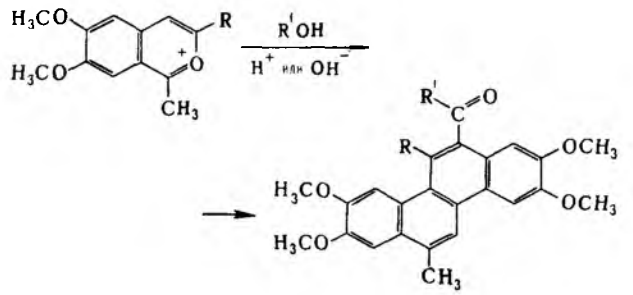
Соед. I способны к димеризации через присоединившийся нуклеофил, α- и γ-алкильные группы либо непосредственно через гетерокольцо

Для соед. II нуклеоф. присоединение идет в α-положение с образованием после рециклизации новой гетероцикличн. системы (IX) или α-производных нафталина (X), реже – в положение α′ с образованием β-производных нафталина, напр. (XI):



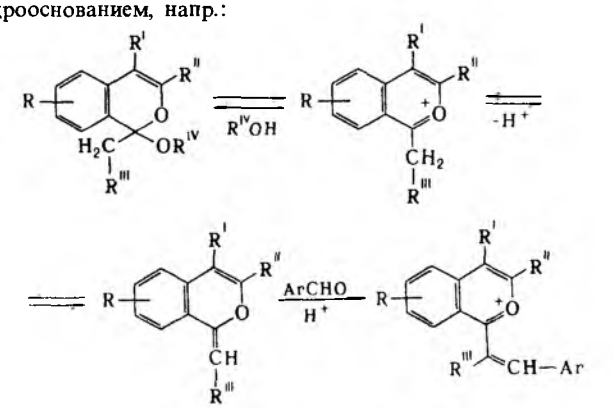


1-Метилзамещенные II со своб. β-положением легко образуют замещенные хризены, напр:



где R = Alk, Ar.

Общим для Б. с. обеих структур является существование в их р-рах равновесия между ионной формой и псевдооосиованием, а при наличии α- или γ-алкильных групп – ангидрооснованием, напр.:



Получают Б. с. из соед., содержащих пирановый цикл, а также конденсационными методами, напр:

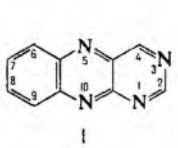
Полигидроксизамещенные I – структурные фрагменты антоцианов. Соед. II в природе не найдены.

Б. с. – ингибиторы коррозии, фото- и термохромы, сенсибилизаторы, люминофоры. Нек-рые Б. с. используются в синтезе изохинолиновых оснований и прир. алкалоидов

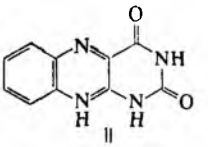
Лит Джоуль Д., Смит Г., Основы химии гетероциклических соединений пер с англ., М., 1975, Щербакова И. В., Кузнецов Е. В., Химия гетероциклических соединений, 1982, № 4, с. 552–53, Коробка И. В., Кузнецов Е. В. там же, 1983, № 2, с. 274–81, Balaban A. T. [a o.], Advances in heterocyclic chemistry, Suppl. 2, N. Y., 1982, Shamma M., Moniot J.-L., Isoquinoline alkaloids research 1972–1977, N. Y., 1978

Е. В. Кузнецов

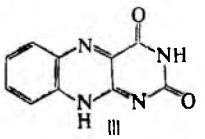
БЕНЗОПТЕРИДИ́НЫ (пиримидинобензопиразины), производные не полученного в своб. состоянии бензо[g]птеридина (ф-ла I). Изучены гл. обр. производные аллоксазина (II) и изоаллоксазина (III).



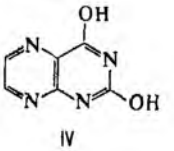
I



II



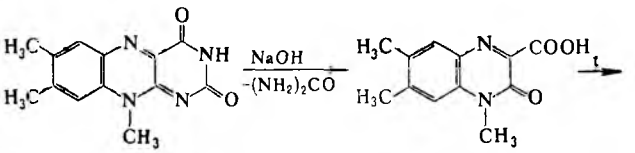
III

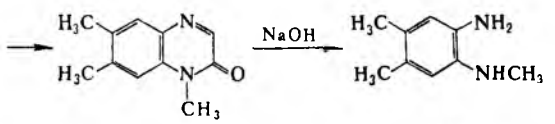


IV

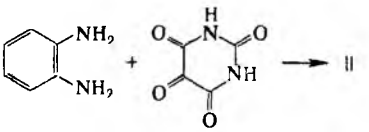
Б.–желтые или оранжево-коричневые твердые в-ва, разлагающиеся ок. 300 °С без плавления. Раств. в водных р-рах щелочей и карбонатов щелочных металлов, плохо–в спирте, не раств. в воде и орг. р-рителях. Слабо амфотерны. Алкилируются в осн. по азоту пиримидинового кольца, напр. из соед. II образуются 1,3-диалкилпроизводные. Обратимо восстанавливаются в бесцв дигидропроизводные (лейкосоединения): соед. II–в кислом р-ре, соед. III–в присут. дитионита ($Na_2S_2O_4$). Окисление соед. II приводит к разрушению бензольного кольца с образованием 2,4-дигидроксиптеридина (IV).

При действии сильных щелочей производные II расщепляются до гидроксихиноксалинкарбоновых к-т, а III–до гидроксигидрохиноксалинкарбоновых, к-рые при дальнейшем нагревании со щелочью превращ. в ароматич. диамины, напр.:





Синтезируют Б восстаиовлением *о*-нитроаминов и *о*-аминоазосоединений в присут. аллоксана или конденсацией аллоксана с ароматич. *о*-диаминами в слабокислой среде, напр.:



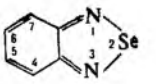
Из N-метилзамещенных аллоксана получают соотв. 1- и 3-метилаллоксазины или 1,3-диметилаллоксазины; из N-замещенных *о*-диаминов–10-замещенные соед. III.

Б. содержатся в дрожжах, молочной сыворотке, яичном белке, печени, рыбе, бобовых растениях. Из органов животных и разл. растений Б. выделяют адсорбцией с помощью фуллеровой земли и экстракцией пиридином. К группе Б. относятся рибофлавин и мн. флавиновые коферменты.

Лит. Общая органическая химия, пер с англ, т. 4–5, М, 1983, Stevens T.S., в кн: Heterocyclic compounds, ed by E H Rodd, v 4, pt C, Amst, 1960, p 1786–93.

Е Н Караулова

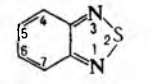
БЕНЗО-2,1,3-СЕЛЕНАДИАЗО́Л (пиазселенол), мол. м. 180,96; бесцв. кристаллы, т. пл. 76,0 °С; легко раств. в спирте, эфире, бензоле, плохо–в воде. Электроф. замещение идет обычно в положения 4 или 4 и 7, алкилирование–в положения 1 и 3. Восстановление под действием Zn в HCl или $SnCl_2$ приводит к расщеплению селенодиазольного цикла с образованием *о*-фенилендиамина. Р-ция с RLi дает N-замещенные *о*-фенилендиаминов. Б.–первое известное гетероциклич. соед., содержащее в молекуле атомы N и Se. Получают его конденсацией *о*-фенилендиамина с SeO_2. Эта р-ция используется при аналит. определении Se, а также для определения *о*-фенилендиамина в присут. его *м*- и *п*-изомеров.



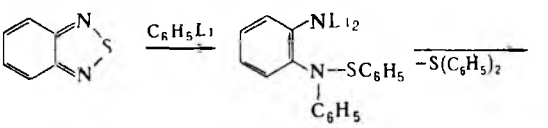
Лит Organic Selenium Compounds, N Y–Toronto–Sidney, 1973, ch 11, 15

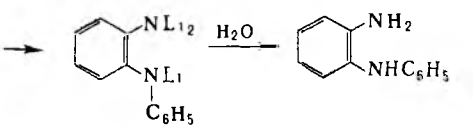
Н Н Магдесиева

БЕНЗО-2,1,3-ТИАДИАЗО́Л (пиазтиол), мол. м. 136; бесцв. кристаллы; т. пл. 44 °С, т. кип. 206 °С; легко раств. в орг. р-рителях, плохо–в горячей воде; перегоняется с водяным паром; μ $5{,}79 \cdot 10^{-30}$ Кл·м Б.–очень слабое основание, протонируется 96%-ной H_2SO_4, образует комплексы с тяжелыми металлами.

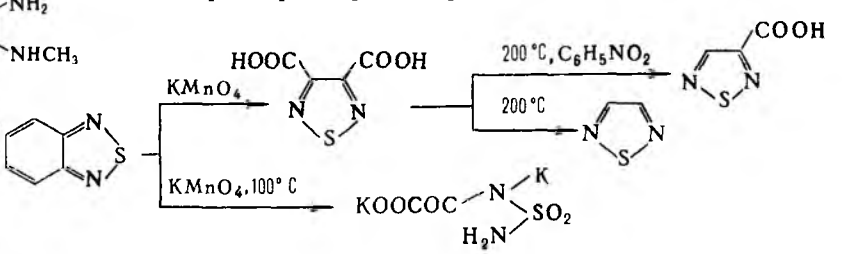


Электроф. замещение идет гл. обр. в положения 4 и 7; действие Cl_2 в присут. железного катализатора приводит к 4,7-дихлор-Б., действие Br_2–к 4,5,6,7-тетрабром-Б. и 4-бром-Б. Нуклеоф. присоединение фениллития протекает по схеме:



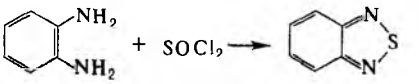


Сам Б., его метил-, нитро- и дихлорпроизводные окисляются $KMnO_4$ в 1,2,5-тиадиазол-3,4-дикарбоновую к-ту, к-рая при нагр. декарбоксилируется:



Окисление H_2CrO_4 и озонирование также приводит к 1,2,5-тиадиазол-3,4-дикарбоновой к-те. При действии Zn (или $SnCl_4$) и HCl происходит расщепление Б. до *о*-диаминобензола с выделением H_2S. В тех же условиях 4-нитро-Б. восстанавливается до 1.2,3-триаминобензола, под действием Zn и CH_3COOH–до амино-Б.

Б. и его производные получают из *о*-диаминов и $SOCl_2$ или SO_2, напр.:

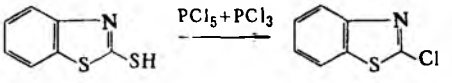


5,7-Дизамещенные Б., где заместители–CH_3 или Cl, применяют как регуляторы роста растений.

Лит Гетероциклические соединения, пер с англ, т 7, М, 1965, с 416–78

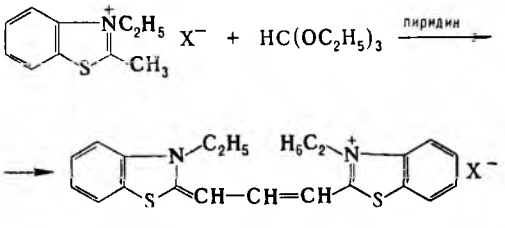
Е Н Караулова

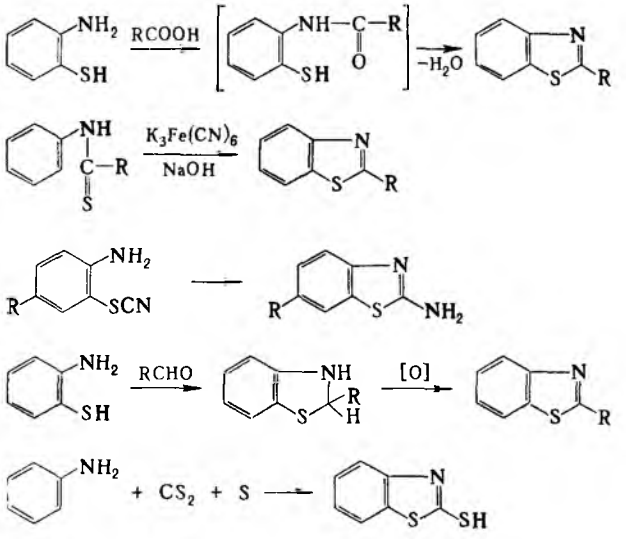
БЕНЗОТИАЗО́Л, мол. м. 135,13; желтая жидкость с неприятным запахом; т. кип. 229–231 °С; d_4^{20} 1,2384, n_D^{20} 1,6385; плохо раств. в воде, хорошо – в спирте, эфире, ацетоне, CS_2; перегоняется с водяным паром. Проявляет основные св-ва. С минер. к-тами образует соли, с солями тяжелых металлов ($AuCl_3$, $PdCl_4$, $PtCl_4$) – яркоокрашенные плохо р-римые соединения. Сплавление со щелочами или металлическим K приводит к *о*-аминофенолу. С алкилгалогенидами образует *соли бензотиазолия*. Электрофильное замещение идет в положение 6, а если оно занято – в положение 4; аминирование $NaNH_2$, металлироваиие бутиллитием – в положение 2. Заместители в бензотиазоле (Hal, OH, SH, NH_2) легко обмениваются с нуклеофилами, например:



2-Алкилбензотиазолы взаимод. с окислителями, металлирующими и ацилирующими агентами по α-метиленовой группе. Реакции с участием бензотиазолиевых солей приводят к цианиновым красителям (см. *Полиметиновые красители*):

Б. и его производные получают по р-циям:



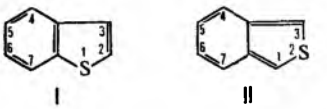


Производные Б. – противомикробные средства, фотосенсибилизаторы в цветной и ИК-фотографии; каптакс – ускоритель вулканизации и ингибитор старения каучуков.

Лит Гетероциклические соединнения, пер. с англ, т 5, М, 1961, с 395–583, Ивански́й В И, Химия гетероциклических соединений, М, 1978, с 196–99, Наметкин С С, Гетероциклические соединения, М, 1981, с 246–49

Б И Горин

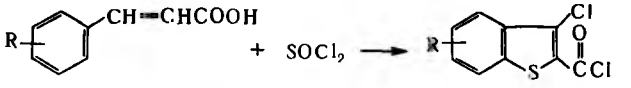
БЕНЗОТИОФЕ́НЫ, мол. м. 134,2; бесцв. кристаллы. Существуют в виде двух изомеров – бензо[*в*]тиофена (ф-ла I) и бензо[*с*]тиофена (II).



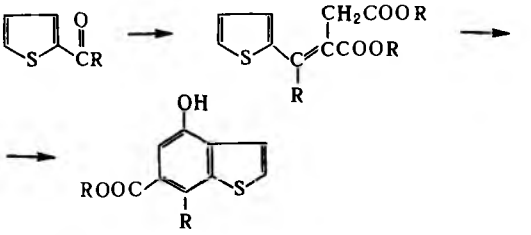
I II

Для бензо[*в*]тиофена (тионафтена) т. пл. 31,34 °С (пикрата 149 °С), т. кип. 219,9 °С, 103–105 °С/20 мм рт. ст.; d_4^{40} 1,1937, n_D^{40} 1,6302. Он хорошо раств. в орг. р-рителях, плохо – в воде; μ $2,06 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (беизол). Обладает ароматич. св-вами. Электроф. замещение идет гл. обр. в положеиия 3 и 2 (реакц. способность др. положений уменьшается в ряду 6 > 5 > 4 > 7). Металлирование с помощью C_4H_9Li идет в положение 2. Электронодонорные заместители в положении 2 или 3 направляют замещение в соседнее положение, электроноакцепторные – в бензольное кольцо. Введение одной или двух алкоксигрупп в бензольное кольцо значительно облегчает ацилирование и направляет его в положение 2. При взаимод. с Na в жидком NH_3 образуется *о*-этилтиофенол, с иикелем Ренея – этилбензол. Сильные алкилирующие ср-ва алкилируют по S с образованием солей бензотиофения. Бензо[*в*]тиофены с группой NH_2 во 2 или 3 положении мало устойчивы. Обычно их выделяют в виде солей или N-ацильных производных. 2- и 3-Гидроксибензотиофены существуют только в виде оксопроизводных.

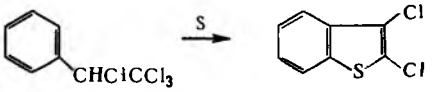
Бензо[*в*]тиофен и его алкильные производные обнаружены в сланцевых маслах, кам.-уг. смоле и нефтях. Его получают взаимод. стирола с H_2S при 600 °С. Беизо[*в*]тиофен и его производные синтезируют циклизацией сульфидов PhSCH(R)COR′ (R = H, Alk; R′ = OH, OAlk, Alk, Ar), взаимод. коричных к-т с $SOCl_2$:



аинелированием бензольного кольца к тиофеновому, напр.:

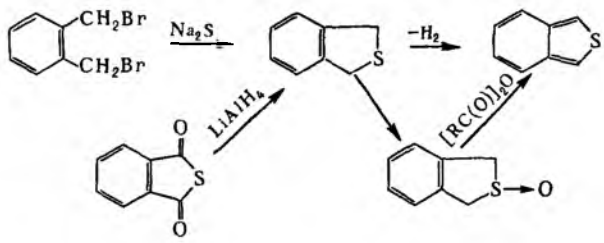


р-цией S с экзогалогенопроизводными алкилбензолов, напр.:



Бензо[*в*]тиофен используют как добавку к электролиту при никелироваиии; бензо[*в*]тиофен-3(2*H*)-он и его производные (тиоиндоксилы) применяют в синтезе тиоиндигоидных красителей.

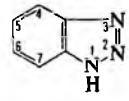
Бензо[*с*]тиофен (изобензотиофен) – в-во с сильным запахом нафталина; т. пл. 50–51 °С. Разлагается уже при – 30 °С в атмосфере N_2. Нестабильность обусловлена повыш. электронной плотностью у углеродных атомов в положениях 1 и 3 (1,3-замещенные Б. устойчивы). Легко образует аддукты с малеиновым ангидридом и др. диенофилами. Получают его из 1,3-дигидробензо[*с*]тиофена, к-рый в свою очередь синтезируют из *о*-ксилолдибромида или фталевого тиоангидрида:



Лит.: Hartough H. D., Meisel S. H., в кн.: Compounds with condensed thiophene rings, N.Y. 1954, p. 17–224; Iddon B., Scrowston R. M., в кн.: Advances in heterocyclic Chemistry, v. 11, N.Y.–Z., 1970, p. 177–381.

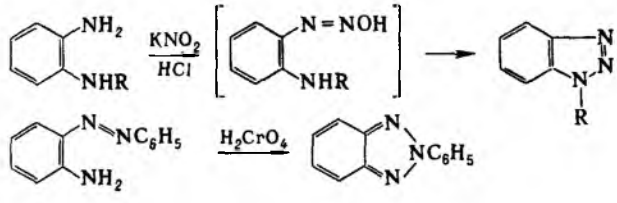
В. И. Шведов.

БЕНЗОТРИАЗО́Л (азимидобензол), мол. м. 119,13; бесцв. кристаллы; т. пл. 96–98,5 °С; хорошо раств. в спирте, бензоле, практически не раств. в воде. Амфотерен.



При алкилировании дает 1-алкилзамещенные, а при избытке реагента – 1,3-диалкилбензотриазолиевые соли. Электроф. замещение в кислой среде идет в положение 4 или 7. Действие перхлоратов и $KMnO_4$ в кислой среде приводит к 1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой к-те.

Б. и его 1-замещенные получают из *о*-фенилендиаминов, 2-замещенные – окислением *о*-аминоазосоединений:



Применение: в аналит. химии – для выделения Cd и Ni, как реагент для гравиметрич. определения Ag(I), Cu(II), Zn(II), Os(VIII) и титриметрич. определения Ag(I); антивуалирующее в-во в фотографии. Производные Б. – светостабилизаторы полимеров.

Лит.: Гетероциклические соединения, пер. с англ., т. 7, М., 1965; Наметкин С. С., Гетероциклические соединения, М., 1981.

А. В. Довгилевич.

БЕНЗОТРИФТОРИ́Д [(трифторметил)бензол, α,α,α-трифтортолуол] $C_6H_5CF_3$, мол. м. 146,11, бесцв. жидкость; т. пл. –29,02 °С, т. кип. 102,05 °С; d_4^{25} 1,1814, n_D^{25} 1,4114; η 0,488 мПа·с (38 °С); γ 23,39 мН/м (20 °С); ε 9,18 (30 °С); ρ $1 \cdot 10^7$ Ом·см (25 °С); $\Delta H^0_{пл}$ 13782,1 Дж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 32635,2 Дж/моль; хорошо раств. в большинстве орг. р-рителей, р-римость в воде 0,045 г в 100 г при 25 °С. Термически устойчив, стоек к действию окислителей, р-ров щелочей. Гидрируется до трифторметилциклогексана. Сильными к-тами гидролизуется до бензойной к-ты. Вступает в реакции электроф. замещения в *мета*-положение бензольного кольца.

В пром-сти Б. получают действием безводного HF на $C_6H_5CCl_3$. Прменяется в производстве фармацевтических препаратов, пестицидов, красителей, оптических отбеливателей и др.

Для Б. т. всп. 15,6 °С. $ЛД_{50}$ 10 г/кг (мыши, перорально); ПДК 100 мг/м³.

Лит.: Бензотрифторид. Получение, свойства, применение, М., 1981.

А. Ю. Волконский.

БЕНЗОТРИХЛОРИ́Д [(трихлорметил)бензол, α,α,α-трихлортолуол] $C_6H_5CCl_3$, мол. м. 195,48; бесцв. маслообразная жидкость с раздражающим запахом; т. пл. –4,8 °С, т. кип. 220,6 °С; плотн. 1,372 г/см³ (20 °С); n_D^{20} 1,5580; η 2,55 мПа·с (17 °С); давление пара (кПа): 0,13 (45,8 °С), 5,33 (119,8 °С), 53,32 (189,2 °С); ε 6,35 (20,6 °С); не раств. в воде, хорошо раств. в спирте, эфире, бензоле. Атомы Cl в молекуле достаточно реакционноспособны. При взаимод. с SbF_3 в присут. $SbCl_5$ Б. легко превращ. в бензотрифторид (р-ция Свартса). Водой гидролизуется в бензойную к-ту при т-рах до 150 °С (медленно на свету при ~20 °С; к-ты и щелочи ускоряют гидролиз). Реагирует с бензойной к-той в присут. $FeCl_3$, образуя бензоилхлорид, с диметиланилином дает краситель малахитовый зеленый. При нагр. Б. с Cu при 100 °С и при гидрировании в спиртовой среде (кат. – Pd) образуется толантетрахлорид $C_6H_5CCl_2CCl_2C_6H_5$, с Zn в среде эфира – толандихлорид $C_6H_5CCl{=}CClC_6H_5$. Хлорирование в присут. $FeCl_3$ приводит гл. обр. к *м*-хлорбензотрихлориду, нитрование – к *м*-нитробензотрихлориду (выход 65%).

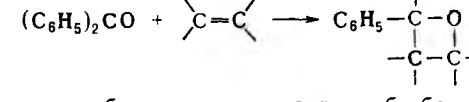
В пром-сти Б. получают жидкофазным хлорированием толуола в присут. 2,2′-азо-*бис*-изобутиронитрила. Содержание Fe^{3+} в толуоле и хлоре не должно превышать 0,00002%. Процесс ведут при 85–100 °С в каскаде эмалиров. реакторов до достижения плотности реакц. массы 1,405–1,410 г/м³; после удаления из нее азотом при 60–70 °С кислых газов Б. выделяют ректификацией, выход 90–95%. Лаб. методы получения: хлорирование толуола в присут. PCl_5, взаимод. бензоилхлорида с PCl_5 или толуола с $SOCl_2$.

Применяют Б. для получения бензоилхлорида, бензотрифторида, бензойной к-ты, красителей и др.

Б. – невзрывоопасный горючий продукт; т. всп. 91 °С, т. самовоспл. 433 °С, температурные пределы воспламеиения 84–92 °С. Раздражает слизистые оболочки и кожу; ПДК паров 0,2 мг/м³.

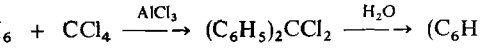
Г. В. Моцарев.

БЕНЗОФЕНО́Н (дифенилкетон) $(C_6H_5)_2CO$, мол. м. 182,22; бесцв. кристаллы с приятным запахом. Известен в стабильной (α) и лабильной (β) кристаллич. модификациях: т. пл. 48,1 и 26 °С, т. кип. 305–309 °С; d_4^{20} 1,1460 и 1,1076, n_D^{20} 1,6077 и 1,6059 соотв. Не раств. в воде, раств. в эфире, этаноле, бензоле, уксусной к-те. В ИК-спектре $\nu_{C=O}$ 1650–1680 $см^{-1}$. Обладает всеми хим. св-вами ароматич. *кетонов*. Вследствие соседства фенильных групп СО-группа менее реакционноспособна, чем в жирноароматич. кетонах: Б. не присоединяет HCN и $NaHSO_3$, а оксим и гидразон образуются только при нагревании. Электроф. замещение проходит гораздо медленнее, направляется оно в осн. в *мета*-положение к СО-группе. Б. расщепляется конц. р-ром NaOH при высокой т-ре до C_6H_5COONa и C_6H_6. Восстанавливается Zn-пылью в водно-щелочном или аммиачном р-ре в бензгидрол $(C_6H_5)_2CHOH$, применяемый в синтезе триарилметановых красителей. Для исчерпывающего восстановления кетонной группы р-цию проводят обычно в соляной к-те (кат. – амальгама Zn). В спиртовых р-рах на солнечном свету Б. медленно превращ. в бензпинакон $(C_6H_5)_2C(OH)C(OH)(C_6H_5)_2$. При УФ-облучении присоединяется к олефинам:



Появление голубого окрашивания при обработке Б. натрием в инертной атмосфере обусловлено образованием анион-радикала (кетила) $(C_6H_5)_2C{-}O^-$ или его димера.

В пром-сти Б. получают по схеме:



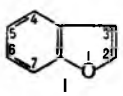
Он может быть получен также взаимод. бензола с бензоилхлоридом или с фосгеном $COCl_2$ (в обоих случаях – в присут. $AlCl_3$).

Б. – фиксатор запаха и душистое в-во в произ-ве мыла, ингибитор полимеризации стирола, мягкий окислитель. Важное производное Б. – кетон Михлера. 2-Гидрокси-4-алкил(C_7—C_9)гидроксибензофеноны и 2,2′-дигидрокси-4-октилгидроксибензофенон – стабилизаторы пластмасс, используемых в пищ. пром-сти, водоснабжении, для изготовления детских игрушек.

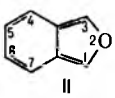
Б. впервые был получен в 1834 независимо Э. Пелиго и Э. Мичерлихом.

Лит · Общая органическая химия пер с англ. М, 1982. Kirk-Othmer Encyclopedia, 2 ed, v 3, N Y, 1964, p 439-42 *Г И Пуца*

БЕНЗОФУРАНЫ, мол. м. 118,14. Существуют в виде двух изомеров – 2,3- и 3,4-Б. (ф-лы соотв. I и II).



I



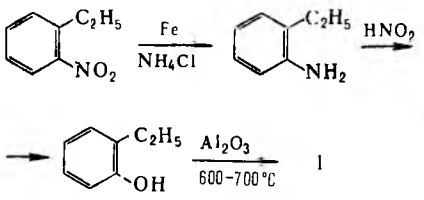
II

2,3-Б. (бензо[*в*]фураи, кумарон) – бесцв. жидкость с ароматным запахом; т. пл. – 18 °С, т. кип. 173–175 °С; d_{15}^{15} 1,0776, n_D^{22} 1,5645; μ $2{,}63 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; не раств. в воде, раств. в спирте, эфире. Обладает ароматич. св-вами. Устойчив к действию щелочей, полимеризуется в присут. минер. к-т, к-т Льюиса и пероксидов. Озонолиз приводит к образованию салицилового альдегида, салициловой к-ты или пирокатехина. Под действием Na в спирте или каталитич. гидрированием восстанавливается до 2,3-дигидробензофурана и далее до октагидробензофурана. Гидрирование под давлением, действие Li в жидком аммиаке и нуклеофилов на 3-формил- и карбалкоксизамещенные Б. сопровождается раскрытием фуранового цикла. Электрофильное замещение, металлирование литийорганическими реагентами протекают по положению 2.

3,4-Б. (бензо[*с*]фуран) в своб. состоянии не выделен; известны в осн. его 1,3-диарилзамещенные, к-рые димеризуются на свету, интенсивно флуоресцируют в р-рах. Для 3,4-Б. характерно присоединение к диенофилам, что позволяет использовать его в синтезе труднодоступных полицикл. соед., в кач-ве ловушек нестабильных интермедиатов (аринов, циклопентина, бензоциклобутадиена). Восстановление 3,4-Б. приводит к 1,3-дигидробензо[*с*]фуранам, окисление – к производным *о*-дибензоилбензола.

Б. содержится в нафталиновой и фенольной фракциях кам.-уг. смолы, коксовом газе, продуктах карбонизации угля. Производные Б. входят в состав фенольных фракций смолы глиинстых сланцев, высококипящих кам.-уг. смол, нек-рых растений.

Выделяют Б. из кам.-уг. смолы бромированием с послед. разложением дибромида. 2,3-Б. получают в полупром. масштабах из *о*-нитроэтилбензола:

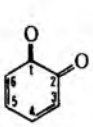


Препаративно он м. б. получен конденсацией салицилового альдегида с хлоруксусной к-той или этилброммалонатом с послед. декарбоксилированием бензофуран-2-карбоновой к-ты.

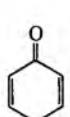
Производные Б. – отбеливатели в бумажной пром-сти, фотографич. проявители, сцинтилляционные материалы, антиоксиданты каучуков, лек. препараты.

Лит Livingstone R, в кн · Rodd's chemistry of carbon compounds, ed. by S Coffey, v 4, pt A, Amst., 1973, p 141–66, 180–87; Mustafa A, в кн · Chemistry of heterocyclic compounds, ed by A Weisberger, E Taylor, v 29. N Y – [a o], 1974. Cagniant P, Cagniant D, в кн Advances in heterocyclic chemistry, ed. by A R. Katritzky [a.o], v. 18, N.Y., 1975, p 337–482. *В. П. Литвинов*

БЕНЗОХИНО́НЫ, мол. м. 108,10. Существуют в виде двух изомеров – 1,2- и 1,4-Б. (ф-лы соотв. I и II).



I

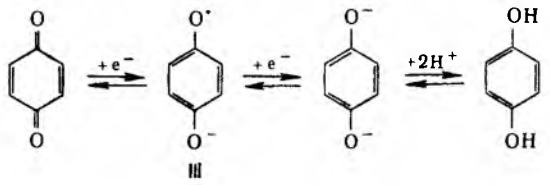


II

1,2-Б. (3,5-циклогексадиен-1,2-дион; *о*-бензохинон; *о*-хинон) – ярко-красные кристаллы; т. разл. 70–80 °С, окислит.-восстановит. потенциал $E°$ – 0,795 В (H_2O; 25 °С); μ $17{,}03 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (бензол; 20 °С); раств. в воде, спирте, легко – в эфире, гексане, хлороформе; в р-рах неустойчив.

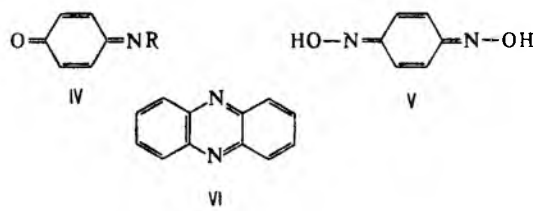
1,4-Б. (2,5-циклогексадиен-1,4-дион; *п*-бензохинон; хинон) – золотисто-желтые кристаллы с резким запахом; т. пл. 116 °С; d_4^{20} 1,320; легко возгоняется, перегоняется с паром; μ $2{,}51 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (бензол; 20 °С); $\Delta H_{пл}^0$ 20,95 кДж/моль; $\Delta H_{исп}^0$ 47,76 кДж/моль (115–128 °С); S_{298}^0 – 187,5 кДж/моль; окислит.-восстановительный потенциал E^0 – 0,711 В (бензол; 25 °С); ε 3,12 (17 °С); легко растворим в спирте, эфире, горячем лигроине; растворимость в воде 0,7% (5 С), 1,5% (30 °С).

Б. легко и обратимо восстанавливаются H_2 (кат – PtO_2), SO_2, гидразином, напр.:

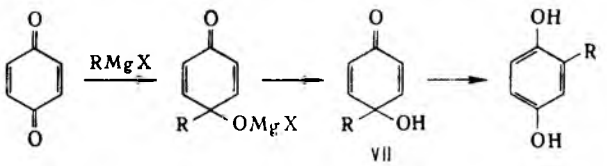


Благодаря способности превращаться в устойчивые анион-радикалы – семихиноны (III) Б. образуют с донорами электронов прочные молекулярные комплексы с переносом заряда, напр. 1,4-Б. – с бензолом, толуолом, нафталином, антраценом в соотношении 1 : 1, с фенолом – 1 : 1 и 1 : 2 (фенохинон), гидрохиноном – 1 : 1 (хингидрон). Последний – темно-фиолетовые кристаллы с металлич. блеском; т. пл. 171 °С; μ $6{,}68 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (диоксан; 20 °С); ε 4,12 (17 °С); окислит.-восстановит. потенциал E^0 0,699 В (вода; 25 °С); р-римость в воде 0,35% (20 °С), 1,035% (50 °С); распадается на компоненты в растворе уксусной кислоты. Действием порошка Zn в уксусном ангидриде Б. превращ. в диацетоксибензолы.

1,4-Б. с первичными аминами образует замещенные моноиминонимины (IV), с гидроксиламином – *п*-хиноимонооксим (таутомерен с *п*-нитрозофенолом) и *п*-хинондиоксим (V). 1,2-Б. с *о*-фенилендиамином дает феназин (VI).

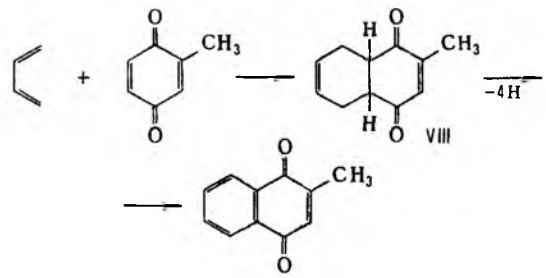


При взаимод. с реактивом Гриньяра Б. превращ. в хинолы (VII), перегруппировывающиеся в алкилгидрохиноны, напр.:

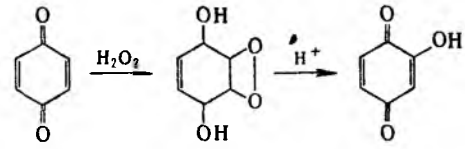


Б., подобно α,β-ненасыщеиным кетонам, способны к 1,2-присоединению по связи C=C и 1,4-присоединению по связям C=C и C=O. Продукты 1,4-присоединения окисляются избытком исходного Б., если их окислит.-восстановит. потенциал ниже, чем у Б. Так, с метанолом 1,4-Б. образует 2,5-диметокси-1,4-бензохинон (кат. – $ZnCl_2$), с анилином – 2,5-дианилино-1,4-бензохинон. В р-ции Дильса – Альдера 1,2-Б. выступает как диен и диенофил, 1,4-Б. – как диенофил. Так, 1,4-толухинон с 1,3-бутадиеном в бензоле на холоду образует 2-метил-5,8,9,10-тетрагидронафтохинон (VIII), к-рый

дегидрируется при 120 °С в 2-метил-1,4-нафтохиион (витамин K_3):

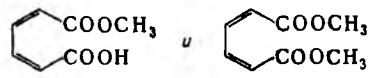


С H_2O_2 в щелочной среде Б. образует эпоксигидрохинон, превращающийся в кислой среде в гидроксихиион, напр.:



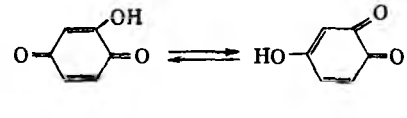
Атомы Н ядра Б. способны замещаться, напр. с фенилдиазонийхлоридом 1,4-Б. образует 2-фенил-1,4-бензохинон, 1,2-Б.–4-фенил-1,2-беизохинон (р-ция Меервейна).

1,2-Б. действием O_2 (кат.–комплекс $CuCl_2$–пиридин) в среде метанола расщепляется с образованием моно- и диметилмуконатов:



1,4-Б. устойчив к действию окислителей.

Гидроксибензохинон существует в двух таутомерных формах:



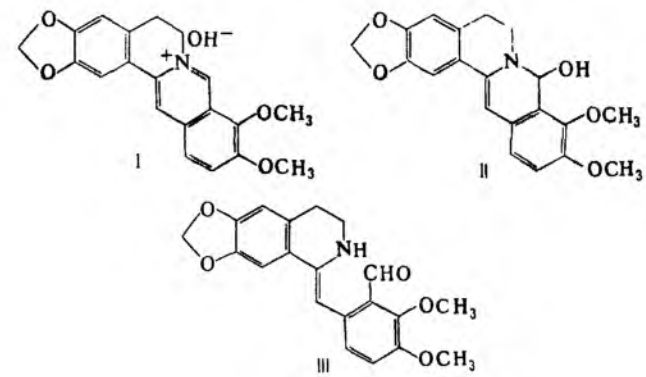
Они этерифицируются при нагр. в спирте в присут. кислых катализаторов. Галоген- и алкоксибензохиноиы легко омыляются щелочными агентами до гидроксибензохиноиов. Атом галогеиа в галогенбензохинонах легко замещается на амино- и алкоксигруппы.

Замещенные 1,4-Б.–окислители, обратимо восстанавливающиеся в гидрохиноны. Они участвуют в переносе электронов в процессах клеточного дыхания. В пром-сти 1,4-Б. получают окислением анилина действием MnO_2 (пиролюзит) в H_2SO_4 при 3–10 °С или $Na_2Cr_2O_7$ в H_2SO_4 при 20 °С. Аналогично из замещенных анилинов получают замещенные 1,4-Б., напр. толухинон, *п*-ксилохинон, 2,6-диметил-1,4-бензохинон. 1,2-Б. и его алкилпроизводные получают из соответствующих пирокатехиноп окислением Ag_2O в сухом эфире в присут. Na_2SO_4 при 20 °С или PbO_2 в бензоле в присут. Na_2SO_4 (выход 70%). 1,4-Б.–промежут. продукт в произ-ве гидрохиноиа. Его применяют в произ-ве красителей, как дубящее в-во. Он вызывает превращ. гемоглобина в метгемоглобин, что приводит к анемии; раздражает кожу; ПДК 0,05 мг/м³.

1,4-Б. впервые получен А. А. Воскресеиским в 1838 окислением хинной (тетрагидроксибензойной) к-ты MnO_2 в H_2SO_4.

Лит. Кэсон Д, в сб: Органические реакции, пер с англ, сб 4, М, 1951, с 270–336; Morton R A, Biochemistry, of quinones, L–N Y, 1965, Ullmanns Encyklopadie, Bd 8, Weinheim–N Y, 1977, S 364 *Н Б Карпова*

БЕРБЕРИ́Н, диизохинолиновый алкалоид, содержащийся в растениях семейств лютиковых (Ranunculaceae), барбарисовых (Berberidaceae), луносемянниковых (Menispermaceae), рутовых (Rutaceae) и др. Светло-желтые кристаллы, т пл. 144 °С. Раств. в воде (19%) и этаноле (1%). Известны 3 формы Б.: четвертичное аммониевое основание (ф-ла I),



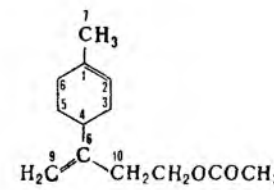
аминоспирт (II) и аминоальдегид (III). Форма I существует только в р-рах. Б. кристаллизуется из воды или водного р-ра этанола с 5,5 молекулами H_2O, при 100 °С теряет 3 молекулы H_2O, при 160 °С разлагается. Из хлороформа выделяется в виде комплекса с 1 молекулой $CHCl_3$ (т. пл. 179 °С). Вступает в р-ции, характерные для аминоспиртов и аминоальдегидов, напр. в р-ции Канниццаро и Гриньяра, взаимод. с гидроксиламином с образованием альдоксима. Соли Б. окрашены в желтый или желто-красный цвет; т. пл. сульфата 270 °С, пикрата 234 °С, иодида 262 °С (с разл.), хлорида 189 °С.

Количественно Б. определяют фотометрически по интенсивности окрашивания р-ров в присут. Br_2 при подкислении, а также гравиметрически или титриметрически с пикролоновой к-той (нитрофенилнитрометилпиразолон). Получают Б. в виде сульфата из корией барбариса обыкновенного (Berberis vulgarus) и луба барбариса амурского (Berberis amurensis), содержащих соотв. 1,5 и 1,7% Б.

Б. снижает артериальное давление, ослабляет сердечную деятельность, вызывает сокращение гладкой мускулатуры матки и кишечника, усиливает отделение желчи. Применяют для лечения лейшманиоза и малярии, а также как желчегонное ср-во. $ЛД_{50}$ 9,55 мг/кг (белые мыши; внутривенно).

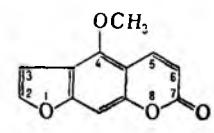
Лит. Садритдинов Ф. С., Курмуков А. Г., Фармакология растительных алкалоидов и их применение в медицине, Таш., 1980, Shamma M., The isoquinoline alkaloids, v 1, N Y, 1972, p 308–11 *В И Виноградова*

БЕРГАМИЛА́Т (10-ацетоксиметил-1,8-*п*-ментадиен), мол. м. 214,34; бесцв. жидкость с цветочным запахом; т. кип. 105–107 °С/5 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,965–0,978, n_D^{20} 1,480–1,485; раств. в этаноле, не раств. в воде. В пром-сти получают конденсацией дипентена (см. *Лимонен*) с параформальдегидом в присут. CH_3COOH. Применяют как душистое в-во при составлении парфюм. композиций и отдушек для мыла. Т. всп. 116 °С, т. воспл. 131 °С, т. самовоспл. 243 °С.

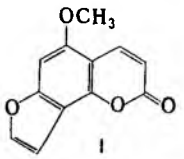


Л А Хейфиц

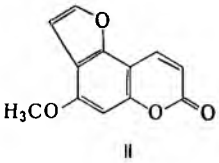
БЕРГАПТЕ́Н (4-метокси-7*Н*-фуро[3,2-*g*]хромен-7-он, 5-метоксипсорален), мол. м. 216; бесцв. кристаллы; т. пл. 189–191 °С; возгоняется в вакууме; не раств. в воде, хорошо раств. в хлороформе, хуже–в спирте, бензоле.



Нитруется в ледяной уксусной к-те в *п*-положение к OCH_3-группе; при деметилировании под действием HI образует бергаптол (т. пл. 277–278 °С) Изомеры Б.–изобергаптен (ф-ла I; т. пл. 224 °С) и аллобергаптен (II; т. пл. 206 °С).

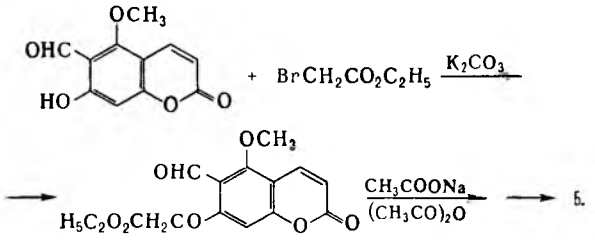


I



II

Б.– компонент бергамотного масла. Содержится в незрелых плодах цитрусовых и корнеплодах нек-рых растений рода пастернак, изомеры – в корнях растений борщевик обыкновенный и бедренец камнеломка. Обычно выделяют Б. из растит. сырья. Синтезируют из бергаптола при метилировании последнего диазометаном или из апоксантоксилетина по р-ции:



Бергаптол получают взаимод. 3,4,6-триацетоксикумарина с натрийформилуксусным эфиром в присут. C_2H_5ONa.

Б. обладает мутагенным действием, стимулирует синтез меланина в коже. Применяется в медицине как фотосенсибилизирующий препарат для лечения кожных заболеваний (витилиго, гнездная плешивость и псориаз).

Лит.: Гетероциклические соединения, пер. с англ., т. 7, М., 1965; Ashwood-Smith M.J. [a.o.], «Nature», 1980, v. 285, № 5764, p. 407–09.

Е. Г. Тер-Габриэлян.

БЕРИ́ЛЛИЙ (от греч. bēryllion – уменьшит. от béryllos – берилл; лат. Beryllium) Be, хим. элемент II гр. периодич. системы, ат. н. 4, ат. м. 9,01218. В природе встречается только один стабильный изотоп ^{9}Be. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $0{,}90\cdot10^{-30}$ м^2, поперечное сечение рассеяния нейтронов $7{,}54\cdot10^{-28}$ м^2. Конфигурация внеш. электронной оболочки $2s^2$; степени окисления +2, +1 (крайне неустойчива); энергия ионизации $Be^0 \rightarrow Be^{1+} \rightarrow Be^{2+}$ соотв. 9,3227 и 18,2112 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,5; атомный радиус 0,113 нм; ионный радиус Be^{2+} 0,030 нм (координац. число 3).

Содержание Б. в земной коре $6\cdot10^{-4}$% по массе, в воде морей и океанов $6\cdot10^{-7}$ мг/л. Известно 54 собственно бериллиевых минерала, важнейшие из них – берилл (и его разновидности – изумруд, аквамарин, гелиодор, воробьевит, ростерит, бащит) $3BeO\cdot Al_2O_3\cdot 6SiO_2$ (14,0% BeO), фенакит $2BeO\cdot SiO_2$ (45,5% BeO), бертрандит $4BeO\cdot 2SiO_2\cdot H_2O$ (36,5% BeO), гельвин $(Mn,Fe,Zn)_4[BeSiO_4]_3S$ (11,0–14,2% BeO). Общие запасы Б. в рудах (в виде берилла и бертрандита) – 380 тыс. т (1980).

Свойства. Б.– хрупкий твердый металл светло-серого цвета с металлич. блеском. Имеет две кристаллич. модификации: α-Be – решетка гексагональная типа Mg ($a = 0{,}22866$ нм, $c = 0{,}35833$ нм, $z = 2$, пространств. группа $P6_3/mmc$); β-Be – решетка кубическая типа α-Fe ($a = 0{,}25515$ нм, пространств. группа $Im3m$); т-ра перехода $\alpha \rightleftarrows \beta$ 1277 °С, ΔH^0 перехода 2,1 кДж/моль. Т. пл. 1287 °С, т. кип. 2471 °С; плотн. 1,816 г/см^3, жидкого 1,690 г/см^3 (1287 °С); для α-Be C_p^0 16,44 Дж/(моль·К), для β-Be 30,0 Дж/(моль·К) (1555 К); $\Delta H^0_{пл}$ 12,6 кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ 324 кДж/моль (298,15 К), $\Delta H^0_{исп}$ 309.9 кДж/моль (2744 К); S^0_{298} 9,50 Дж/(моль·К). Ур-ния температурных зависимостей давления пара соотв. над твердым и жидким Б.:

$\lg p(\text{Па}) = 7{,}22364 - 16498{,}359/T - 0{,}00047200T + 1{,}52356\lg T$;

$\lg p(\text{Па}) = 16{,}68444 - 17051{,}58/T + 0{,}00002400T - 1{,}60643\lg T$.

Температурный коэф. линейного расширения для Б. 99,9%-ной чистоты при 300–500 К $12\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$ (параллельно оси *c* кристаллич. решетки), $9\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$ (перпендикулярно оси *c*), для Б. с примесями [1,264% (Al + Mg)] $13{,}9\cdot10^{-6} - 19{,}6\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$ (293–1373 К); температурный коэф. объемного расширения $33{,}24\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$ (273–323 К); теплопроводность для Б. 99,9%-ной чистоты 2930–1464 Вт/(м·К) (20–95 К), для Б. с примесями [1,264% (Al + Mg)] 194–81 Вт/(м·К) (273–1273 К); ρ (в Ом·м) $4{,}0\cdot10^{-8}$ (30 К), $6{,}6\cdot10^{-8}$ (293 К), $16\cdot10^{-8}$ (600 К), $32\cdot10^{-8}$ (1000 К); температурный коэфф. ρ $6{,}6\cdot10^{-3}$ К$^{-1}$ (273–373 К); т-ра перехода в сверхпроводящее состояние для компактного металла 0,026 К, для тонких пленок, полученных осаждением из газовой фазы, 5,0–8,2 К; диамагнитен, магн. восприимчивость $-1\cdot10^{-9}$ (293 К); стандартный электродный потенциал (Be/Be^{2+}) −1,7 В; γ жидкого 1,444 Дж/м^2 (1560 К).

Мех. св-ва Б. в значительной степени зависят от его чистоты и способа термич. обработки; $\sigma_{раст}$ 229–573 МПа, предел текучести при растяжении 213–277 МПа, относительное удлинение 0,36–15,8%, модуль упругости 0,290–0,311 МПа, твердость по Бринеллю 1060–1320 МПа. Для получения заготовок и изделий из Б. в осн. используют методы порошковой металлургии.

Б. в жидком состоянии раств. во мн. металлах, напр. в Al, Cu, Fe, Co, Ni, Zn, не раств. в Mg. Твердые р-ры образует лишь с нек-рыми металлами; наиб. растворим Б. в сплавах с Cu (2,75% по массе), Ni (2,7%), Cr (1,7%), р-римость сильно уменьшается с понижением т-ры, в результате чего сплавы, содержащие Б., способны к дисперсионному твердению.

Компактный Б. устойчив на воздухе и не взаимод. с горячей и холодной водой благодаря образованию на его пов-сти пленки *бериллия оксида* BeO; выше 800 °С заметно окисляется. Взаимод. с разб. и конц. соляной к-той и H_2SO_4, при нагревании – с HNO_3. С р-рами щелочей (с концентрированными – на холоду, с разбавленнымн – при нагревании) образует соли – бериллаты $M_2[Be(OH)_4]$, с расплавами щелочей – бериллаты M_2BeO_2. При взаимод. с N_2 или NH_3 при 500–900 °С получается нитрид Be_3N_2, с С при 1700–2100 °С – карбид Be_2C, с галогенами – галогениды $BeHal_2$, с Р выше 750 °С – фосфид Be_3P_2. В вакууме выше 700 °С Б. восстанавливает KOH, при 270 °С – BaO, при 1075 °С – MgO, при 1400 °С – TiO_2 до соответствующих металлов и при 270 °С – $SiCl_4$ до Si. С H_2 до 1300 °С не взаимодействует. Ниже приводятся св-ва нек-рых соед. Б.

Гидроксид $Be(OH)_2$ получают осаждением из водных р-ров солей Б. аммиаком или NaOH; в зависимости от условий осаждения гидроксид может существовать в разл. формах, отличающихся структурой и р-римостью в воде. Он амфотерен; свежеосажденный реагирует с к-тами, с р-рами щелочей образует $M_2[Be(OH)_4]$.

Из галогенидов Б. наиб. важен *бериллия фторид* BeF_2. Для $BeCl_2$ т. пл. 416 °С, т. кип. 550 °С; раств. в воде (42,2% по массе при 20 °С), спирте, эфире, CS_2; получают действием Cl_2 на смесь BeO и С при 650–1000 °С; компонент расплавов при электролитич. получении Б. Для $BeBr_2$ т. пл. 488 °С, для BeI_2 510 °С.

Сульфат $BeSO_4$ и нитрат $Be(NO_3)_2$ при обычных условиях существуют в виде тетрагидратов. Сульфат раств. в воде (29,7% $BeSO_4$ при 25 °С); мало гигроскопичен; при 400 °С обезвоживается, при 547–600 °С разлагается на BeO и SO_3. Нитрат раств. в воде [51,2% $Be(NO_3)_2$ при 20 °С]; сильно гигроскопичен; при 60–100 °С образует гидроксонитрат переменного состава, выше 200 °С или при 130–300 °С в вакууме разлагается до BeO; безводную соль получают разложением $Be(NO_3)_2\cdot 2N_2O_4$ в вакууме при 50 °С.

Гидроксокарбонат – соед. переменного состава, образуется при взаимод. водных р-ров солей Б. с Na_2CO_3 или $(NH_4)_2CO_3$; с др. карбонатами дает комплексные соединения.

Действием карбоновых к-т на $Be(OH)_2$ или гидроксокарбонат Б. получают оксисоли типа $Be_4O(OOCR)_6$, представляющие собой молекулярные соединения. Наиб. важен оксиацетат $Be_4O(OOCCH_3)_6$ – кристаллы; т. пл. 284 °С, т. кип. 331 °С, т. возг. 200 °С (в вакууме), т. разл. 600–700 °С; не раств. в воде, хорошо раств. в орг. р-рителях; промежут.

продукт при очистке Б. от др. элементов перегонкой, а также при получении BeO высокой чистоты. Для формиата $Be_4O(OOCH)_6$ т. возг. 247–257 °С (в вакууме). В водных р-рах соли Б. гидролизуются.

Получение. *Б. извлекают из рудного концентрата* (берилла) сульфатным или фторидным способом. В первом случае концентрат сплавляют (750 °С) с Na_2CO_3 или $CaCO_3$, сплав обрабатывают конц. горячей H_2SO_4. Из образовавшегося р-ра сульфатов Be, Al и др. действием $(NH_4)_2SO_4$ отделяют Al в виде алюмо-аммониевых квасцов, оставшийся р-р обрабатывают избытком NaOH; при этом образуется р-р $Na_2[Be(OH)_4]$ и алюминатов Na. При кипячении р-ра в результате разложения бериллата осаждается $Be(OH)_2$; *алюминат остается в* р-ре; *$Be(OH)_2$ очищают от* примесей экстракцией трибутилфосфатом.

По фторидному способу концентрат спекают с $Na_2[SiF_6]$ и Na_2CO_3. Ок. 750 °С образуется фтороберилат Na:

$$3BeO\cdot Al_2O_3\cdot 6SiO_2 + 2Na_2[SiF_6] + Na_2CO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow 3Na[BeF_4] + 8SiO_2 + Al_2O_3 + CO_2$$

Фтороберилат $Na_2[BeF_4]$ *выщелачивают водой и из полу*ченного р-ра действием NaOH осаждают $Be(OH)_2$, при прокаливании к-рого образуется BeO. Иногда $Be(OH)_2$ дополнительно очищают, растворяя его в H_2SO_4 в присут. комплексонов и затем осаждая аммиаком. К оставшемуся после действия NaOH р-ру, содержащему NaF, для утилизации последнего добавляют $Fe_2(SO_4)_3$, при этом осаждается $Na_3[FeF_6]$, к-рый также используется для разложения берилла, частично заменяя $Na_2[SiF_6]$.

Сульфатный способ используют также для извлечения Б. из бертрандита. При этом сернокислый р-р экстрагируют *керосином, содержащим ди*(2-этилгексил)фосфорную к-ту. Орг. фракцию обрабатывают водным р-ром $(NH_4)_2CO_3$, при этом осаждаются гидроксиды и гидроксокарбонаты Fe и Al, а Б. остается в р-ре в виде $(NH_4)_2[Be(CO_3)_2]$, к-рый при нагревании р-ра до 95 °С количественно разлагается, образуя осадок $2BeCO_3\cdot Be(OH)_2$; при прокаливании последнего при 165 °С получают $Be(OH)_2$.

Для получения металлич. бериллия BeO или $Be(OH)_2$ переводят в $BeCl_2$ или BeF_2. Фторид восстанавливают Mg *при* 925–1325 °С. *Расплав смеси* $BeCl_2$ с NaCl подвергают электролизу. Очищают Б. до 99,98%-ной чистоты вакуумной дистилляцией. Пластичный Б., содержащий ие более 10^{-4}% примесей, получают зонной плавкой.

Определение. Для обнаружения Б. используют эмиссионные дуговой и искровой спектральные методы (особенно широко – при анализе прир. и биол. объектов), колориметрич. (с хинализарином, бериллоном II или арсеназо I), флуорометрич. (с морином, 8-гидроксихинолином, 8-гидроксихинальдином) и радиоактивационные методы. Важное значение имеет фотонейтронный метод, не требующий отделения сопутствующих элементов; кол-во нейтронов, возникающих при р-ции $^9Be(\gamma, n)^8Be$, пропорционально содержанию Б. в пробе. Для определения Б. в биол. объектах и воде океанов практич. значение имеет метод изотопного разбавления с использованием искусственного радиоактивного изотопа ^7Be ($T_{1/2}$ 53,01 сут). Гравиметрич. методом Б. определяют: в виде BeO, получаемого после осаждения $Be(OH)_2$ *аммиаком при pH 9,6 в присут. комплексона* III и прокаливания при 1000 °С; в виде $Be_2P_2O_7$, образующегося после осаждения и прокаливания при 800 °С NH_4BePO_4; в виде $[Co(NH_3)_6]_2[Be_4O(CO_3)_6]\cdot xH_2O$ ($x = 10{,}8 - 11{,}3$), осаждающегося при действии $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ на р-р $(NH_4)_2[Be(CO_3)_2]$.

Применение. Б. – легирующая добавка в медных [бериллиевые бронзы; в США – ок. 80% производимого Б. (1980)], никелевых, железных, магниевых и др. сплавах, приобретающих благодаря Б. высокую прочность и твердость, хорошую электрич. проводимость, теплопроводность и коррозионную стойкость. Насыщение пов-сти стальных деталей Б. (бериллизация) повышает их коррозионную стойкость. Ок. 20% производимого Б. (США, 1980) используется в авиастроении, ракетной (детали сверхзвуковых самолетов, оболочки ракет и др.) и ядерной технике (отражатели, замедлители нейтронов); ок. 40% – в электротехнике, ок. 15% – в электронике (напр., приборы акустоэлектроники). Из Б. изготовляют окошки рентгеновских трубок, т. к. он проницаем для рентгеновских лучей. Изотоп ^7Be – радиоактивный индикатор. Б. в смеси с препаратами Ra служит источником нейтронов (т. к. испускает нейтроны при действии α-частиц, γ-излучения) и дейтронов в результате ядерных р-ций: $^9Be(\alpha, n)^{12}C$; $^9Be(\gamma, n)^8Be$; $^9Be(d, n)^{10}Be$.

Летучие и р-римые соед. Б., пыль, содержащая Б. и его соед., очень токсичны, обладают аллергич. и канцерогенным действием, раздражают кожу и слизистые оболочки, вызывают дерматозы, конъюнктивиты, назофарингит и др. заболевания кожи и слизистых, заболевания легких и бронхов – трахеобронхит, пневмонию и опухоли легких. Заболевания могут возникнуть через 10–15 лет после прекращения контакта с Б. Для Б. и его соед. (в пересчете на Б.) ПДК 0,001 мг/м³, в питьевой воде 0,0002 мг/л.

Мировая добыча бериллиевых руд 1350 т/год (1979), самого Б. – ок. 350 т/год (1980).

Б. открыт Л. Вокленом в 1798. Металлич. Б. получен Ф. Вёлером и независимо от него А. Бюсси в 1828.

Лит. Бериллий, под ред. Д. Уайта, Д. Берка, пер. с англ., М., 1960, Дарвин Дж., Баддерн Дж., Бериллий, пер. с англ., М., 1962, Кьелльгреи Б. Р., Бериллий, в кн.: Справочник по редким металлам, пер. с англ., М., 1965, с. 47–80, Новоселова А. В., Бацанова Л. Р., Аналитическая химия бериллия, М., 1966, Эверест Д. А., Химия бериллия, пер. с англ., М., 1968, Когаи Б. И., Капустинская К. А., Топунова Г. А., Бериллий, М., 1975, Бериллий. Справочник, под ред. А. И. Бурназяна, М., 1980, Beryllium science and technology, ed. by D. Webster, G. J. London, v. 1–2, N. Y.–L., 1979. *А. В. Новоселова*

БЕРИЛЛИЙОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь Be—C; общие ф-лы R_2Be и RBeX, где R = Alk, Ar; X = Hal, OR, NH_2, H. Соединения типа R_2Be наз. симметричными или полиыми, типа RBeX – несимметричными или смешанными.

R_2Be [за исключением $(CH_3)_2Be$] – жидкости, перегоняющиеся в высоком вакууме; раств. в большинстве орг. р-рителей; в своб. состоянии и в р-рах ассоциированы. $(CH_3)_2Be$ – твердый полимер цепочечной структуры с тетраэдрич. расположением CH_3-групп вокруг атома Be, легко возгоняется при нагревании (в парах – димер или тример). R_2Be самовоспламеняются на воздухе и в атмосфере CO_2, бурно реагируют с водой и спиртами, образуя соотв углеводороды и алкоголяты, дают устойчивые комплексы с электронодонорными соед., напр. аминами, фосфинами, эфирами (устойчивость комплексов убывает в ряду N > > P > O). Взаимод. $(CH_3)_2Be$ с CO_2 в эфирном р-ре и послед. гидролиз образующейся соли приводят к CH_3COOH, аналогичная р-ция $(C_2H_5)_2Be$ – к диэтилкарбинолу $(C_2H_5)_2CHOH$. Взаимод. $(CH_3)_2Be$ с метанолом при – 80 °С дает димер $(CH_3BeOCH_3)_2$, с азобензолом – $[C_6H_5N(CH_3)NC_6H_5]_2Be$. Диметилбериллий реагирует с $LiAlH_4$ в эфире и с жидким $(CH_3)_2AlH$ без р-рителя с образованием соотв. гидрида BeH_2, прочно удерживающего эфир, и CH_3BeH, а также с дибораном B_2H_6, давая $Be(BH_4)_2$. Термич. стойкость R_2Be невысока, напр (*изо*-$C_3H_7)_2Be$ разлагается при нагр. до 200 °С или при перегонке в вакууме (40 °С) с образованием полимерного (*изо*-$C_3H_7BeH)_x$ и пропилена, а $[(CH_3)_3C]_2Be$ – при 150–200 °С с образованием BeH_2 и изобутилена.

Синтезируют R_2Be взаимод. $BeCl_2$ с магнийорг. соед в эфире (образуются эфираты R_2Be) или металлич. Be с $Alk_2(Ar_2)Hg$. Р-цию $BeCl_2$ с арильными и циклопентадиенильными производными щелочных металлов используют для получения соотв. $(C_6H_5)_2Be$ и $(C_5H_5)_2Be$.

Соед. RBeX – твердые в-ва, хорошо р-римые в эфирах и аминах. Предполагают, что их истинное строение м б. представлено ф-лой $R_2Be\cdot BeX_2$, а в р-рах существует равновесие $R_2Be\cdot BeX_2 \rightleftarrows R_2Be + BeX_2$.

Эти Б. с. менее реакционноспособны, чем R_2Be: не реагируют с CO_2; их р-ры в эфире устойчивы на воздухе (твердые RBeX самовоспламеняются). Взаимод. RBeX с водой приводит к углеводородам, осторожное нагревание – к R_2Be. Устойчивые эфираты получают нагреванием метал-

лич. Be с эфирными р-рами RX в запаянных ампулах в присут. $HgCl_2$; индивидуальные RBeX – длительным нагреванием металлич. Be с RX в углеводородных р-рителях.

Б. с. могут быть использованы как катализаторы димеризации и полимеризации олефинов, а также для получения металлич. Be высокой чистоты.

При работе с Б. с. исключают их контакт с органами дыхания и кожей во избежание хронич. заболевания – бериллиоза. ПДК 0,001 мг/м³.

Лит.: Иоффе С.Т., Несмеянов А.Н., в кн.: Методы элементоорганической химии. Магний. Бериллий. Кальций. Стронций. Барий, под ред. А.Н. Несмеянова и К.А. Кочешкова, [т. 1], М., 1963, с. 468–91; Coates G.E., Green M.L.H., Wade K., Organometallic compounds, 3 ed., v. 1, L., 1967, p. 103–21.

Б.Н. Струнин.

БЕРИ́ЛЛИЯ ОКСИ́Д BeO, бесцв. кристаллы. До 2100 °C устойчива α-модификация с гексагон. решеткой (a = = 0,26979 нм, c = 0,43772 нм, z = 2, пространств. группа $P6_3mc$), при 2100–2578 °C – β-модификация с тетрагон. решеткой (a = 0,475 нм, c = 0,274 нм, пространств. группа $P4_2/mnm$); ΔH^0 перехода α ⇄ β 0,265 кДж/моль. Т. пл. 2578 °C, т. кип. 4300 °C; плотн. 3,030 г/см³; C_p^0 [в Дж/(моль·К)] для α-BeO 25,56, для β-BeO 56,0; $\Delta H^0_{пл}$ 86 кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ 651 кДж/моль; $\Delta H^0_{исп}$ 490 кДж/моль (2851 К), $\Delta H^0_{обр}$ –609,4 кДж/моль; S^0_{298} 13,77 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара над твердым BeO: $\lg p$ (Па) = 13,162–33240/T (2103–2573 К); теплопроводность 209,3–13,9 Вт/(м·К) (373–2073 К); ρ 10^7 Ом·см (2000 °C), 10^{14} Ом·см (1000 °C); ε 6,3 (для прессованного образца с плотн. 2,79 г/см³). BeO диамагнитен.

Б. о. практически не раств. в воде ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Непрокаленный BeO гигроскопичен, адсорбирует до 34% H_2O (прокаленный при 1500 °C – ок. 0,18%). Выше 1000 °C реагирует с парами воды с образованием газообразного гидроксида. Б. о., прокаленный при т-рах не выше 500 °C, легко взаимод. с к-тами, труднее – с р-рами щелочей, прокаленный выше 727 °C – лишь с фтористоводородной к-той, горячей конц. H_2SO_4, расплавами щелочей и пиросульфатов щелочных металлов. С F_2 реагирует ок. 400 °C, с Cl_2 – выше 600 °C, с B – при 1100 °C, с C – выше 2000 °C, с Si – выше 1200 °C. Б. о. устойчив к воздействию расплавл. Li, Na, K, Ni и Fe. При 1000 °C восстанавливается Mg и Ca. Встречается в природе в виде редкого минерала бромеллита (98,02% BeO).

Б. о. получают термич. разложением (выше 800 °C) $BeSO_4$ или $Be(OH)_2$ (в зависимости от т-ры прокаливания плотность технич. продукта колеблется в интервале 2,26–3,02 г/см³). Негигроскопичный BeO получают прокаливанием $Be(OH)_2$ при 1000–1200 °C, BeO высокой чистоты – разложением оксиацетата $Be_4O(OOCCH_3)_6$ выше 600 °C.

Б. о. – химически стойкий и огнеупорный материал для изготовления тиглей, высокотемпературных изоляторов, труб, чехлов для термопар, спец. керамики и др. (в инертной атмосфере или вакууме тигли из BeO могут применяться при т-рах до 2000 °C); катализатор дегидрогенизации, напр. при получении CH_2O из CH_3OH; компонент стекол, хорошо пропускающих УФ-лучи и обладающих малым коэф. преломления; замедлитель и отражатель нейтронов в ядерных реакторах; перспективный материал матриц и компонент дисперсионного ядерного горючего. Изделия из BeO устойчивы к тепловому удару (резкое изменение т-ры); ок. 20 °C хрупки; для изделий из горячепрессованного BeO $\sigma_{раст}$ 130 МПа, модуль упругости при сжатии 382200 МПа, твердость по Роквеллу 62–67.

Б. о. токсичен, раздражает дыхат. пути, при попадании в легкие может вызвать хронич. заболевание – бериллиоз (легочная недостаточность). ПДК 0,001 мг/м³ в пересчете на Be.

Лит. Беляев Р.А., Окись бериллия, 2 изд., М., 1980.

А.В. Новоселова.

БЕРИ́ЛЛИЯ ФТОРИ́Д BeF_2, кристаллич. или аморфное в-во. До 220 °C устойчива модификация с гексагон. решеткой типа α-кварца (a = 0,4750 нм, c = 0,5186 нм, z = 3); плотн. 1,97 г/см³; C_p^0 51,84 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ –1027 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ –979,9 кДж/моль; S^0_{298} 53,3 Дж/(моль·К). Эта модификация при нагр. переходит в гексагональную типа β-кварца с т. пл. 550 °C и $\Delta H^0_{пл}$ 4,77 кДж/моль. Известна также тетрагон. модификация (типа α-кристобалита), к-рая при 130 °C переходит в кубическую типа β-кристобалита с т. пл. 800 °C. Т. кип. 1175 °C, $\Delta H^0_{исп}$ 200 кДж/моль. Б. ф. гигроскопичен, раств. в воде (846 г/л при 25 °C), не раств. в этаноле. Гидролизуется р-рами щелочей и водой при нагревании, взаимод. с H_2SO_4. Получают BeF_2 разложением $(NH_4)_2BeF_4$ при 800–1100 °C, значительно реже – взаимод. BeO с газообразным HF. Магниетермич. восстановлением BeF_2 получают металлич. Be. Б. ф. – компонент фторобериллатных стекол и солевой смеси ядерных реакторов на расплавл. солях.

Б. ф. токсичен; ПДК 0,001 мг/м³.

С фторидами щелочных металлов и аммония BeF_2 образует фторобериллаты.

Тетрафторобериллат аммония $(NH_4)_2BeF_4$ – кристаллы; при нагр. разлагается последовательно до NH_4BeF_3 и BeF_2; C_p^0 211 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ –1990 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ –1728 кДж/моль; S^0_{298} 250 Дж/(моль·К); раств. в воде (32,2% по массе при 25 °C) и р-рах NH_4F. Получают: взаимод. BeO с водными р-рами HF или NH_4HF_2 с послед. добавлением NH_3 и выпариванием; р-цией BeO или $Be(OH)_2$ с безводным NH_4HF_2 при 100–200 °C.

Тетрафторобериллат лития Li_2BeF_4 – кристаллы; т. пл. 459,1 °C; $\Delta H^0_{пл}$ 43,9 кДж/моль; C_p^0 135 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ –2272 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ –2170 кДж/моль; S^0_{298} 130 Дж/(моль·К); умеренно раств. в воде; растворяет UF_4, ThF_4, ZrF_4 и др. фториды. Получают сплавлением BeF_2 с LiF. Используют как компонент солевой смеси ядерных реакторов на расплавл. солях.

Тетрафторобериллат натрия Na_2BeF_4 – кристаллы; т. пл. ок. 590 °C; раств. в воде (1,37% по массе при 20 °C). Получают спеканием бериллиевых концентратов с Na_2SiF_6 и Na_2CO_3 при 750–800 °C или сплавлением BeF_2 с NaF; в лаб. – взаимод. $Be(OH)_2$ с фтористоводородной к-той и Na_2CO_3. Промежут. продукт в произ-ве $Be(OH)_2$ и др. соединений Be.

Лит. см. при ст. *Бериллий.*

Э.Г. Раков.

БЕ́РКЛИЙ (от Беркли, Berkeley – город в США, где был открыт Б.; лат. Berkelium) Bk, искусственный радиоактивный хим. элемент III гр. периодич. системы; ат. н. 97; относится к *актиноидам*. Стабильных изотопов не имеет. Получены 10 изотопов с мас. ч. 240–251 (кроме 241). Наиб. долгоживущие: ^{247}Bk ($T_{1/2}$ 1380 лет; α-излучатель); ^{249}Bk ($T_{1/2}$ 314 сут; β⁻-излучатель). Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $5f^86s^26p^6d^17s^2$; степени окисления +3 (наиб. устойчива), +4; энергия ионизации $Bk^0 \rightarrow Bk^{3+}$ 40,8 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,0–1,2; ионные радиусы Bk^{3+} 0,0935 нм, Bk^{4+} 0,0870 нм.

Б. – серебристо-белый металл. Существует в двух модификациях: с гранецентрированной кубич. решеткой (a = = 0,4997 нм) и двойной гексагональной типа α-La (a = = 0,3416 нм, c = 1,1069 нм, z = 2); т-ра полиморфного перехода ок. 980 °C; т. пл. ок. 1050 °C, т. кип. ок. 2630 °C; плотн. 14,8 г/см³. Св-ва изучались с использованием микрограммовых кол-в ^{249}Bk.

Б. очень реакционноспособен, по хим. св-вам близок к Tb. Диоксид BkO_2 (кубич. решетка) получают сжиганием на воздухе при 1250 °C ионита, на к-ром сорбированы ионы Bk^{3+}. При восстановлении BkO_2 водородом при 600 °C образуется сесквиоксид Bk_2O_3 (кубич. решетка), при нагревании и послед. быстром охлаждении образуется гексагон. модификация. На воздухе при 600 °C Bk_2O_3 окисляется до BkO_2. Тригалогениды $BkHal_3$ (см. табл.) получают взаимод. Bk_2O_3 с HHal при 500–600 °C, тетрафторид BkF_4 – фторированием Bk_2O_3 элементным фтором при 400 °C; синтезированы также оксогалогениды BkOCl и BkOBr.

Сульфид получают по р-ции: $Bk_2O_3 + CS_2 + H_2S \xrightarrow{1100\,°C} Bk_2S_3 + CO_2 + H_2O$. Известны также гидрок-

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ БЕРКЛИЯ

Соединение	Цвет	Кристаллич. решетка	Параметры решетки, нм		
			a	*b*	*c*
BkF_3	Желто-зеленый	Орторомбич., гексагон.	0,670 0,697	0,709 —	0,441 0,714
$BkCl_3$	Зеленый	Гексагон.	0,7382	—	0,4127
$BkBr_3$	Желто-зеленый	Орторомбич.	0,1260	0,4100	0,9100
BkI_3	Желтый	Гексагон.	0,750	—	0,204
BkF_4	Светло-коричневый	Орторомбич.	0,1247	0,1058	0,8170

сид $Bk(OH)_3$, сульфидоксид $Bk_2O_2S_2$, нитрид BkN, фосфид BkP, арсенид BkAs, гидриды BkH_{2+x} ($x < 1$) и нек-рые орг. производные. В расплавах Bk^{3+} способен восстанавливаться до Bk^{2+}.

Нитраты, хлориды, бромиды, сульфаты, перхлораты и сульфиды Б. раств. в воде. В водных р-рах Б. существует в виде ионов Bk^{3+} и Bk^{4+}. Для Bk^{3+} $\Delta H^0_{обр}$ −712 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ −699 кДж/моль, S^0_{298} 170 Дж/(моль·К), энтальпия и энтропия гидратации соотв. −49,2 кДж/моль и 369 Дж/(моль·К). Стандартный электродный потенциал Bk^0/Bk^{3+} 2,4 В, пары Bk^{3+}/Bk^{4+} −1,62 В. Из водных р-ров Bk^{3+} соосаждается с LaF_3 и $La(OH)_3$. Ион Bk^{4+} м. б. получен окислением Bk^{3+} в кислой среде висмутатом Na, $KBrO_3$, O_3, AgO, $(NH_4)_2S_2O_8$ или его смесью с $AgNO_3$, $K_2Cr_2O_7$, PbO_2, Na_4XeO_6, а также электрохим. окислением. Из р-ра Bk^{4+} м. б. выделен соосаждением с фосфатом Zr или $Ce(IO_3)_4$.

Б. образует более прочные, чем РЗЭ, комплексы с Cl^-. На способности Bk^{3+} к комплексообразованию, напр. с NCS^- или цитрат-ионами, основано его отделение от др. актиноидов и РЗЭ. Так, Bk^{3+} экстрагируется бензолом в виде внутрикомплексного соединения с теноилтрифторацетоном при pH 4 в 10–15 раз эффективнее, чем Am^{3+} и Cm^{3+}.

Изотоп ^{249}Bk образуется в ядерных реакторах при длительном интенсивном облучении нейтронами плутониевых или кюриевых мишеней в результате многократного захвата нейтронов. Этим путем в США получают ок. 20 мг ^{249}Bk в год. Изотоп ^{247}Bk образуется при бомбардировке кюриевых мишеней α-частицами, ускоренными на циклотроне. Выделение Б. из материалов облученных мишеней включает: отделение Am; осаждение Cm, Bk, РЗЭ, Pu и остаточного кол-ва Am в виде фторидов; превращение фторидов в гидроксиды; растворение и перевод гидроксидов в хлораты; хроматографич. разделение хлоратов на катионите с использованием в кач-ве элюентов р-ров цитрата аммония, молочной или α-гидроксиизомасляной к-т. Применяют метод, включающий растворение гидроксидов в HNO_3 и перевод Bk^{3+} в Bk^{4+} с одноврем. жидкостной экстракцией его трибутилфосфатом, что позволяет отделить Б. от лантаноидов и др. актиноидов в степени окисления +3. Реэкстракцией р-ром $(N_2H_5)Cl$ или $(NH_3OH)Cl$ получают продукт, содержащий 92% Bk и 8% Am. Транскюриевые элементы м. б. отделены от Pu, Am и Cm экстракцией их из разб. солянокислых р-ров р-ром 2-этилгексилфенилфосфорной к-ты в диэтилбензоле. При реэкстракции разбавленной соляной к-той количественно разделяются Bk и Cf.

В малых кол-вах ^{249}Bk определяют радиометрич. методом – измерением общей β-активности препарата после полной хим. и радиохим. очистки. Сравнительно большие кол-ва Б. могут быть определены измерением его α-активности (с энергией 5,46 МэВ). Перспективны спектрофотометрич. методы определения с использованием орг. реагентов.

Изотопы Б применяют для исследовательских работ в ядерной физике и радиохимии.

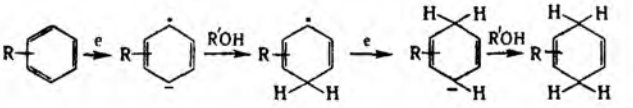
Б. синтезирован С. Томпсоном, А. Гиорсо и Г. Сиборгом в 1949 бомбардировкой $^{241}Am_2O_3$ высокоэнергетич. ионами He [$^{241}Am(\alpha, 2n)^{243}Bk$]. Изотоп ^{243}Bk в кол-ве ок. 0,4 мкг был получен Б. Каинингемом и С. Томпсоном в 1958. В виде металла Б. получили Дж. Петерсон, Дж. А. Фейни и С. Д. Бейларц только в 1970 путем восстановления BkF_3 парами Li в тигле из тантала при 1000–1050 °С в глубоком вакууме.

Лит см при ст *Актиноиды*

Б. В. Громов.

БЕРТОЛЛИДЫ, см. *Нестехиометрия.*

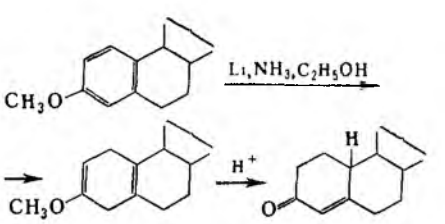
БЁРЧА РЕАКЦИЯ (р-ция Бёрча – Хюккеля), восстановление ароматич. соед. в производные 1,4-циклогексадиена при действии щелочного металла и спирта в жидком NH_3. Механизм р-ции предполагает участие в восстановлении сольватированного электрона и послед. двухступенчатое протонирование образовавшихся анион-радикала и аниона:



При восстановлении полиядерных углеводородов в р-ции участвуют, вероятно, дианионы.

Лучшие результаты получаются при использовании Li и *трет*-бутанола. Проведению р-ции мешают примеси, ускоряющие взаимод. спирта с металлом (напр., соли Fe). Для повышения р-римости исходных в-в в реакционную смесь обычно добавляют простые эфиры (напр., этиловый, ТГФ или диметоксиэтан).

Важная область применения Б. р. – синтез стероидов, содержащих кетонную группу:



Р-ция открыта К. Вустером в 1937, позднее исследовалась Э. Хюккелем и А. Бёрчем.

Лит Серрей А, Справочник по органическим реакциям, М, 1962, с. 27–30; Houben-Weyl, Metoden der organischen Chemie, Bd 4, Tl 1, Stuttg – N Y, 1980, S 613

А. Н. Кашин.

БЕССТРУ́ЖКОВЫЙ АНА́ЛИЗ, метод качеств. и количеств. анализа металлов и сплавов без предварит. отбора пробы (без взятия стружки). При анализе сплавов цветных и черных металлов одну или неск. капель к-ты или др. р-рителя помещают на тщательно очищенную пов-сть исследуемого образца, огражденную парафиновым бортиком. По окончании р-ции р-р отбирают капилляром и переводят в пробирку. Если остаются нерастворимые частицы (напр., карбиды), их счищают с пов-сти палочкой, переводят в р-р с помощью того же р-рителя при нагревании или др. р-рителя (иногда после сплавления со щелочами) и присоединяют к осн. р-ру. При анализе сплавов благородных металлов образец обрабатывают 1–3 мл царской водки при 90–100 °С; массу растворившегося сплава находят взвешиванием образца до и после обработки. Полученные р-ры анализируют.

Качеств. обнаружение компонентов исследуемого материала выполняют методом капельного анализа. Результаты количеств. анализа рассчитывают по отношению концентраций компонентов в исследуемом р-ре и в р-ре после аналогичной обработки стандартного образца или по градуировочному графику, полученному в тех же условиях с использованием серии стандартных образцов. При этом отношения количеств определяемых компонентов в анализируемом материале и в его р-ре должны быть одинаковыми.

Б. а. применяют для анализа материалов деталей приборов, миниатюрных изделий и т. п., установления качества черных, цветных и особенно благородных металлов и их сплавов. Этим методом проводят также послойный и фазовый анализ в-в. Он отличается быстротой выполнения, небольшим расходом реактивов и анализируемых материалов.

Метод разработан Н. А. Тананаевым.

Лит.: Тананаев Н. А., Бесстружковый метод анализа черных, цветных и драгоценных сплавов, Свердловск–М., 1948. *Т. М. Малютина.*

БЕТАИНЫ, внутрисолевая форма соединений, содержащих карбоксильную группу и четвертичный атом N, иногда третичные атомы S или O; относятся к цвиттерионам. Название получили от простейшего представителя – бетаина $(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2COO^-$. В зависимости от положения атома N (S или O) относительно карбоксильной группы различают α-, β-, γ-Б. и др. Б. имеют высокую т-ру плавления, обычно хорошо раств. в воде, плохо – в эфире. При нагр. до 300 °С Б. N-метилированных α-аминокислот превращаются в метиловые эфиры, напр.: $(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2COO^- \rightarrow (CH_3)_2NCH_2COOCH_3$. Б. N-метилированных β-аминокислот при перегонке дают непредельную к-ту и третичный амин: $(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2CH_2COO^- \rightarrow (CH_3)_3N + CH_2{=}CHCOOH$. Б. γ-аминокислот при нагревании образуют лактон и третичный амин, напр.:

$$(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_2COO^- \longrightarrow (CH_3)_3N + \text{лактон}$$

С солями тяжелых металлов (Pb, Au, Pt) Б. образуют нерастворимые в орг. р-рителях комплексы, с HCl – гидрохлориды.

Б., метилированные по атому N, получают действием на аминокислоты $(CH_3)_2SO_4$ или CH_3Cl с послед. р-цией образующегося гидрохлорида триметилкарбоновой к-ты с $BaCO_3$, напр.:

$$H_2N(CH_2)_nCOOH \xrightarrow{CH_3Cl} [(CH_3)_3\overset{+}{N}(CH_2)_nCOOH]Cl^- \xrightarrow{BaCO_3}$$

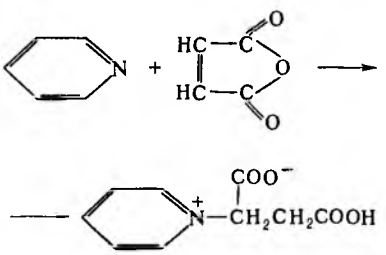
$$\rightarrow (CH_3)_3\overset{+}{N}(CH_2)_nCOO^- + BaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Др. способ синтеза – взаимод. триалкиламинов с галогенкарбоновыми к-тами или β-лактонами, напр.:

$$NR_3 + BrCH_2COOH \rightarrow R_3\overset{+}{N}CH_2COO^-$$

$$NR_3 + H_2C{-}CH_2 \rightarrow R_3\overset{+}{N}CH_2CH_2COO^-$$
$$\qquad\quad O{-}C{=}O$$

Б. с пиридиновым циклом получают взаимод. пиридина с малеиновым ангидридом:



Синтез Б., содержащих длинноцепочечные алкильные радикалы при атоме N, осуществляют по схеме:

$$RCl + HN(CH_3)_2 \rightarrow RN(CH_3)_2 + HCl$$

$$RN(CH_3)_2 + ClCH_2COOH \rightarrow R\overset{+}{N}(CH_3)_2CH_2COO^-$$

Превращения аминокислот в Б. путем их полного метилирования – процесс, характерный для азотистого обмена мн. растений и животных. Б. глицина выделен из свеклы (Beta vulgaris), триптофана (гипафорин) – из Erythrino hyraphorus, пролина (стахидрин) – из Stachys tuberifera, Betonica oficinalis, γ-аминомасляной к-ты (γ-бутиробетаин) – из сгиившего мяса. Синтетич. Б., содержащие углеводородные радикалы C_{10}–C_{18}, – амфотерные ПАВ, используемые в качве эмульгаторов при полимеризации, диспергаторов, антистатиков, смачивателей в бумажной, кожевенной, текстильной и металлообрабатывающей пром-сти.

Лит.: Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х., Органическая химия, пер. с нем., М., 1979, с. 502; Поверхностно-активные вещества. Справочник, под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гаевого, Л., 1979. *А. И. Гершенович.*

БЕТА-РАСПАД, см. *Радиоактивность.*

БЕТОН (франц. béton, от лат. bitumen – горная смола), искусственный каменный материал, получаемый в результате затвердевания уплотненной смеси вяжущего материала, воды и инертных заполнителей. Вяжущим в Б. чаще всего является цемент, содержание к-рого составляет 10–15% от массы Б. Используют также гипс, шлаковые и известково-песчаные вяжущие, р-римое стекло, цементы с добавлением полимерных материалов или битумно-дегтевых вяжущих. Вводят также добавки пластификаторов, пенообразователей, ускорителей или замедлителей схватывания и т. д.

Б. классифицируют чаще всего по плотности (см. табл.).

КЛАССИФИКАЦИЯ БЕТОНОВ (вяжущее – портландцемент)

Вид бетона	Плотность, кг/м³	Инертный заполнитель
Особо тяжелый	2500	Стальные опилки, тяжелый шпат
Тяжелый (обычный)	1800-2500	Кварцевый песок, щебень, гравий
Легкий	500–1800	Шлак, керамзит, пемза, туф
Особо легкий	менее 500	Пенополистирол, вспученный перлит* (оба без заполнителя)

* Кислая водосодержащая вулканич. порода; состоит из сцементированных между собой шариков.

Состав бетонной смеси подбирают в зависимости от требуемых св-в изделий. Свежеприготовленная смесь должна иметь достаточную подвижность. Ее гомогенизируют в бетономешалках, укладывают и уплотняют механизированным способом (вибрация). Прочность Б. возрастает особенно быстро в течение первых 7–14 сут. Марка Б. выражает прочность на сжатие (в кгс/см²; 1 кгс/см² = = 0,1 МПа) стандартных кубич. образцов с ребром 15 см, к-рые подвергаются испытанию через 28 сут после твердения при 15–20 °С при возведении пром. и гражданских сооружений и через 180 сут – при возведении гидротехн. сооружений. Твердение Б. ускоряется при повышенной т-ре, поэтому при изготовлении изделий из Б. и железобетона часто применяют обработку паром при обычном давлении или в автоклаве. В СССР для тяжелого бетона установлены след. марки Б. (М): 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 600 и выше (через 100). При определении расхода цемента на 1 м³ Б. учитываются требования, предъявляемые к прочности, плотности Б. и пластичности бетонной смеси.

В зависимости от назначения Б. подразделяют на общестроительный (к нему относятся тяжелый и легкий Б.) и специальный – гидротехн., дорожный, химически стойкий, жаростойкий, декоративный. Дорожный Б. отличается повыш. прочностью, морозо- и износостойкостью. Химически стойкий Б. содержит разл. вяжущие и заполнители в зависимости от агрессивности среды. В кач-ве заполнителей для жаростойкого Б. используют огнеупорные материалы – шамот, динас, корунд. Декоративный Б. содержит большое кол-во заполнителя (гранитная или мраморная крошка и др.), вяжущее в нем – портландцемент с пигментами. Для создания высокопрочных Б. применяют суперпластификаторы, к-рые изменяют реологич. св-ва цемента, регулируют физ.-хим. процессы гидратации и твердения цементного те-

ста, модифицируют структуру затвердевшего Б. Наиб. использование находят суперпластификаторы на основе нафталинсульфокислот, меламиновой смолы и модифицированных лигносульфонатов. Обычно их вводят в бетонную смесь в кол-ве 0,2–1% от массы цемента.

В зависимости от размера заполнителя различают крупно- и мелкозернистый Б. Первый содержит щебень или гравий с частицами размером 10–150 мм, второй – кварцевый песок или мелкий щебень с крупностью зерен 0,15–10 мм.

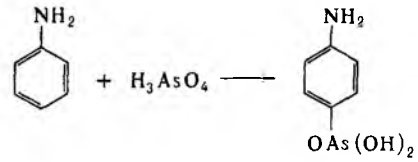
Лит Миронов С А, Малинина Л А, Ускоренне твердення бетона, 2 изд, М, 1964, Шестоперов С В, Технология бетона, М, 1977, Баженов Ю М, Бетонополимеры, М, 1983, Баженов Ю М, Комар А Г, Технология бетонных и железобетонных изделий, М, 1984 *П Ф Румянцев*

БЕШАНА РЕАКЦИИ. 1) Восстановление ароматич. нитросоединений $ArNO_2$ до аминов $ArNH_2$ действием на в-во железных стружек в разб. к-тах (гл. обр. в соляной) или в р-рах электролитов ($FeCl_2$, NH_4Cl, $CaCl_2$ и др.) при нагревании. В кислой среде р-ция протекает через стадии образования нитрозо- и гидроксиаминопроизводных. Выходы аминов достигают 98%. Б. р. (гл. обр. с использованием электролитов) широко применяют в пром-сти красителей для получения анилина, анизидина, толуидина и др. В р-цию, подобную Б. р., вступают также алифатич. и нек-рые гетероароматич. нитросоединения.

Р-ция открыта А. Бешаном в 1854.

Лит Эфрос Л С, Горелик М В, Химия и технология промежуточных продуктов, Л, 1980, с 466–81, Porter H K, Organic reactions, v. 20, NY–L, 1973, p. 455–81.

2) Получение *пара*-замещенных ариларсоновых к-т нагреванием ароматич. аминов, фенолов или эфиров фенолов с мышьяковой к-той; напр.:



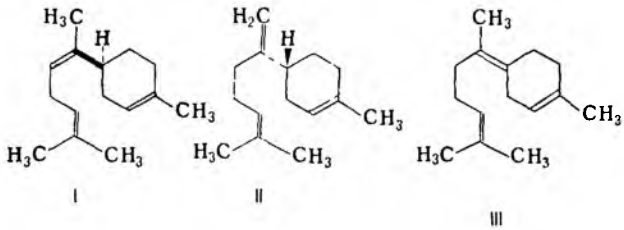
Не вступают в р-цию производные нафталина (кроме α-нафтиламина), аминофенолы и многоатомные фенолы (кроме резорцина), а также N-алкил- и N, N-диалкиламины. Если *пара*-положение занято, получаются *орто*-замещенные к-ты, к-рые могут также образовываться в качестве побочного продукта в осн. р-ции. Выход в осн. р-ции – 20–60%.

Р-ция открыта А. Бешаном в 1863.

Лит Гамильтон К, Морган Дж, в сб Органические реакции, пер с англ, сб 2, М, 1950, с 461–65

Н Э Нифантьев

БИЗАБОЛЕ́Н (бисаболен), мол. м. 204,36; бесцв. жидкость. Известны три изомера (табл.): α-(S, Z)-1-метил-4-(1,5-диме-



I II III

тил-1,4-гексадиенил)циклогекс-1-ен (ф-ла I); β, или изобизаболен – (*R*)-1-метил-4-(1-метилен-5-метил-4-гексенил)циклогекс-1-ен (ф-ла II); γ-(*Z*)-1-метил-4-(1,5-диметил-4-гексенилиден)циклогекс-1-ен (ф-ла III). Б. не раств. в воде, раств. в орг. р-рителях γ-Б обнаружен в анисовом, бергамотном, пихтовом, ветиверовом и др. эфирных маслах; β-Б. выделен из ветиверового масла, α-Б.–из опопанакса.

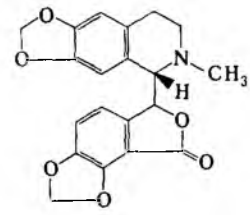
Лит Kalsi P S, Chakravarti K K, Bhattacharyya S C, «Tetrahedron», 1962, v 18, p 1165–69, Delay F, Ohloff G, «Helvetica chimica acta», 1979, v 62, N 2, p 369–77 *П Ф Влад*

СВОЙСТВА ИЗОМЕРОВ БИЗАБОЛЕНА

Показатель	α	β	γ
Т кип, °С/мм рт ст	90/0,1	99–102/8	133–134/12
d_4	—	0,8859 (26 °С)	0,8717 (21°С)
n_D	—	1,4966 (26°С)	1,4923 (21°С)
$[\alpha]_D$	+ 8° (20°С)	– 47° (26°С; $CHCl_3$)	—

БИКОМПОНЕ́НТНЫЕ НИ́ТИ, см. *Текстурированные нити.*

БИКУКУЛИ́Н, мол. м. 367,14; бесцв. кристаллы; т. пл. 215 °С, $[\alpha]_D^{25}$ + 130,5° (в $CHCl_3$); хорошо раств. в бензоле, хлороформе, этилацетате, умеренно – в этаноле и эфире. Вызывает судороги при действии в дозах 0,1–0,4 мг/кг (мыши), быстро возникающие после внутривенного введения и продолжающиеся до неск. часов. По характеру действия на синапсы Б.–антагонист γ-аминомасляной к-ты.



Б. выделен из листьев растения Dicentre cucullaria семейства дымянковых Fumariaceae, а также получен синтетич. путем Применяется в фармакологии в качестве стандартного в-ва, вызывающего у животных эпилептоидные судороги, на фоне к-рых проводится оценка эффективности противосудорожных препаратов.

БИМОЛЕКУЛЯ́РНЫЕ РЕА́КЦИИ, хим. р-ции, в элементарном акте к-рых превращению подвергаются две частицы (молекулы, радикалы или ионы). В результате могут возникать одна, две или (в редких случаях) три и более частиц продукта:

$$A + B \rightleftarrows C \qquad (1a)$$

$$A + B \rightleftarrows C + D \qquad (1б)$$

$$A + B \rightleftarrows C + D + F, \qquad (1в)$$

где A и B – молекулы реагентов, C, D и F – молекулы продуктов. Наиб. обширный класс Б. р.–р-ции типа (1*б*), бимолекулярные как в прямом, так и в обратном направлениях. Их кинетика описывается ур-нием:

$$\frac{d[C]}{dt} = \kappa[A][B] - \kappa'[C][D], \qquad (2)$$

где κ и κ' – константы скорости р-ции соотв. в прямом и обратном направлениях, [A], [B] и [C], [D] – концентрации реагентов и продуктов.

Реакции в газах. Поскольку в газах время между последовательными столкновениями молекул (10^{-10} с при нормальных условиях) много больше времени столкновения (10^{-12}–10^{-13} с), влияние среды (окружения) проявляется лишь в соударениях реагирующих молекул с молекулами окружения до или после столкновения реагирующих молекул друг с другом, но не за время одного столкновения. Поэтому элементарный акт р-ции можно рассматривать как результат изолированного парного столкновения. Такие столкновения могут приводить к изменению числа частиц с энергией, превышающей энергию активации р-ции E, и нарушению максвелл-больцмановского распределения частиц по энергиям их относит. движения и внутр. степеням свободы. В зависимости от соотношения скоростей р-ции и процессов релаксации, восстанавливающих это распределение, различают равновесные и неравновесные Б. р.

Равновесные р-ции протекают сравнительно медленно, максвелл-больцмановское распределение практически сохраняется, и скорость р-ции w м. б. рассчитана в рамках *активированного комплекса теории*:

$$w = \frac{kT}{h}\frac{F(X^{\neq})}{F(A)F(B)}e^{-E/kT}[A][B] = \kappa(T)[A][B], \quad (3)$$

где k и h – постоянные Больцмана и Планка соотв., T – абс. т-ра, $F(A)$, $F(B)$ и $F(X^{\neq})$ – статистич. суммы исходных реагентов A и B и активированных комплексов $X^{\neq}$, κ – т. наз. макроскопич. константа скорости р-ции. Поскольку $X^{\neq}$ рассматривается как обычная молекула, в к-рой одна степень свободы колебат. движения заменена степенью свободы поступат. движения вдоль координаты р-ции, статистич. сумма $F(X^{\neq})$ вычисляется как статистич. сумма обычной молекулы без одной степени свободы колебат. движения. Для модели столкновения молекул как жестких шаров с массами m_A и m_B и радиусами r_A и r_B отношение статистич. сумм в (3) равно газокинетич. числу столкновений:

$$Z = \pi(r_A + r_B)^2 \times \left[\frac{8kT}{\pi}\Big/\left(\frac{m_A + m_B}{m_A m_B}\right)\right]^{1/2}.$$

Тогда $\kappa(T) = ZPe^{-E/kT}$, где P – т. наз. стерич. фактор, учитывающий вероятность наиб. благоприятной для р-ции взаимной ориентации сталкивающихся молекул. Теория активированного комплекса позволяет вычислить его величину в предположении, что при образовании активированного комплекса происходит замена вращат. степеней свободы колебательными. Отсюда следует, что для многих р-ций P – малая величина (меньше единицы), а их скорость намного меньше значения, рассчитанного на основе газокинетич. теории. Следовательно, стерич. фактор действительно отражает динамич. процессы; в частности, он зависит от вероятности образования предпочтительной для р-ции конфигурации активированного комплекса.

Для неравновесных р-ций, скорость к-рых сравнима со скоростями релаксационных процессов, максвелл-больцмановское распределение нарушается сильно и теория активированного комплекса неприменима. Необходимо учитывать распределения частиц не только по энергиям их отиосит. движения, но и по квантовым состояниям, а также измененне этих распределений. Для этого стехиометрич. урние (1*б*) записывают в микроскопич. форме с учетом фиксированных квантовых состояний α и β реагирующих частиц A и B и образующихся из них квантовых состояний δ и γ частиц продуктов C и D соотв.:

$$A(\alpha) + B(\beta) \rightarrow C(\gamma) + D(\delta) \quad (4)$$

Характеристика такого парного столкновения – т. наз. интегральное сечение р-ции $\sigma_{\alpha\beta,\gamma\delta}$. По физ. смыслу эта величина соответствует площади мишени, центр к-рой совпадает с центром масс одной из реагирующих молекул, если при попадании в эту мишень второй молекулы происходит процесс (4). Произведение скорости относит. двнжения сталкивающихся частиц на интегральное сечение р-ции равно потоку молекул, к-рые в случае «попадания» в мишень прореагировали или изменили свое квантовое состояние, т. е. равно скорости процесса (4). Теоретич. расчет $\sigma_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ или его эксперим. определение – осн. задача *динамики элементарного акта* р-ции.

Скорость процесса (4) выражают через сечение р-ции и ф-цию распределения $f(u)$ частиц по скоростям их относит. движения:

$$w_{\alpha\beta,\gamma\delta} = \int u\sigma_{\alpha\beta,\gamma\delta}(u)f(u)\,du[A][B]$$

Если бимолекулярный процесс (4) не нарушает термически равновесного распределения частиц по скоростям, описываемого максвелловской ф-цией $f^{\circ}(u, T)$, он характеризуется т. наз. микроскопич. константой скорости $\kappa_{\alpha\beta,\gamma\delta}(T) = \int u\sigma_{\alpha\beta,\gamma\delta}(u)f^{\circ}(u, T)\,du$. Если же распределение частиц реагентов остается термически равновесным не только по скоростям их относит. движения, но и по внутр. состояниям и характеризуется больцмановской ф-цией $f^{\circ}_{\alpha,\beta}(T)$. представляет интерес полная концентрация частиц продуктов независимо от их квантового состояния. В этом случае р-ция характеризуется макроскопич. константой скорости, к-рую получают из $\kappa_{\alpha\beta,\gamma\delta}(T)$ суммированием по конечным состояниям частиц продуктов и усреднением по начальным состояниям частиц реагентов:

$$\kappa(T) = \sum_{\alpha\beta}\sum_{\gamma\delta}\kappa_{\alpha\beta,\gamma\delta}f^{\circ}_{\alpha\beta}(T)$$

Аналогичным образом м. б. определена любая частично усредненная константа скорости, к-рая описывает кинетику р-ции при разл. степени детализации квантовых состояний частиц реагентов и продуктов.

Т. обр., теория Б. р. связывает кинетич. параметр р-ции – константу скорости $\kappa(T)$ – с сечением р-ции, т. е. с динамич. характеристикой парного столкновения молекул. Приближенное значение $\kappa(T)$ для равновесных р-ций может быть также рассчитано в рамках теории активированного комплекса, что позволяет избежать промежут. расчета сечения р-ции и микроскопич. констант скорости.

Для очень быстрых процессов, напр. горения, процессов в ударных волнах и плазме, для ряда космохим. р-ций, когда в системе полностью отсутствует термич. распределенне частиц, понятия микроскопич. и макроскопич. констант скорости р-ций теряют смысл и сечение р-ции становится ее единственной характеристикой.

Количеств. оценка скорости Б. р. и расчет констант скорости – чрезвычайно сложная задача, требующая знания ф-ций распределения реагирующих частиц и частиц продуктов по внутр. степеням свободы. Информация о столкновениях между отдельными молекулами на предварительно выбранных энергетич. уровнях стала доступной благодаря использованию *молекулярных пучков метода*. Для экзотермич. р-ций очень важно исследование ф-ции распределения молекул продуктов по колебательно-вращательным состояниям. Если это распределение сильно неравновесно, запасенная в молекулах энергия м. б. непосредственно превращена в когерентное электромагн. излучение хим. лазера. Другое практич. применение сведений о кинетике неравновесных Б. р. связано с возможностью избирательного увеличения скорости эндотермич. р-ций путем предварительного перевода молекул реагентов в определенные *возбужденные состояния*.

Е. Е. Никитин.

Реакции в жидкостях и твердых телах. Частицы, реагирующие друг с другом в жидкости или в твердом теле, сильно взаимод. с окружением, поэтому ф-ция распределения их по энергин является, как правило, максвелл-больцмановской, а кинетика Б. р. – равновесной. Лимитирующая стадия таких р-ций – собственно хим. взаимод. при контакте реагирующих частиц или диффузионное сближение частиц. В последнем случае скорость р-ции контролируется диффузией, и энергия активации р-ции совпадает с энергией активации диффузии. В твердых телах диффузионное перемещение частиц замедляется настолько, что сближение реакционных центров осуществляется по недиффузионным механизмам: посредством миграции своб. валентности – эстафетной передачей атома H (в радикальных р-циях), эстафетным переносом протона или электрона, мнграцией экситона (в р-циях электронно-возбужденных частиц). Низкая молекулярная подвижность в конденсированной фазе обеспечнвает также относительно большое время жизни партнеров-частиц в состоянии контакта и более высокую вероятность р-ции по сравнению с соответствующими газофазными р-циями (см. *Клетки эффект*).

Важная особенность Б. р. в жидкостях и твердых телах – сольватация реагентов, к-рая изменяет реакционную способность и состав реагирующих частиц (напр., соотношение своб. и сольватированных радикалов, ионов и ионных пар, молекул и их ассоцнатов и т. д.). Сольватация изменяет скорость, а часто и направление и механизм Б. р., влияет на выход продуктов и является поэтому эффективным способом управления р-цией.

Лит Термические бимолекулярные реакции в газах, М, 1976, Эйтелис С. Г, Тигер Р П, Кинетика реакций в жидкой фазе, М, 1973

А Л Бучаченко

БИОКОРРОЗИЯ (от греч. bios – жизнь и позднелат. corrosio – разъедание), разрушение конструкционных материалов и противокоррозионных защитных покрытий под действием присутствующих в среде микроорганизмов (бактерий, грибов, водорослей, дрожжей). Первые сведения об участии микроорганизмов в коррозии материалов появились в конце 19 в. Освоение воздушного и водного пространств, недр Земли сопровождается неизбежным распространением микроорганизмов и увеличением масштабов Б. Заметный ущерб наносит Б. в нефте- и газодобывающей пром-сти (ок. 70% всех коррозионных разрушений), трубопроводному транспорту, морскому флоту, ср-вам связи и водоснабжения.

Общая теория Б. отсутствует. Полагают, что в процессе жизнедеятельности микроорганизмов образуются продукты обмена в-в, повышающие коррозионную активность среды (минеральные и орг. к-ты, щелочи, пероксиды, H_2S и др.). В частности, быстрый выход из строя нефте- и газопроводов обусловлен деятельностью сульфатвосстанавливающих бактерий, повышающих агрессивность грунта и грунтовых вод в результате продуцирования H_2S. Некрые виды тионовых бактерий вырабатывают H_2SO_4, понижая pH почвы и грунта до ~ 0,5. Грибы Cladosporium resinae, присутствующие в водной фазе авиац. топлива, приводят к Б. алюминиевых баков самолетов. Б. полимерных материалов связана с вырабатываемыми микроорганизмами ферментами, резко ускоряющими деструкцию макромолекул.

Главное ср-во борьбы с Б. – обработка естественных и технол. сред бактерицидными препаратами (хлором и его соед., формалином и др.). Однако такая обработка не всегда возможна из экономич. и санитарных соображений. Поэтому перспективно введение в состав конструкционных материалов и защитных покрытий в-в, угнетающих или уничтожающих микрофлору, а также электрохим. защита.

Лит Микробиологическая коррозия и методы ее предотвращения, М, 1977, Микробная коррозия и ее возбудители, К, 1980

В А Тимонин

БИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА, методы качеств. обнаружения и количеств. определения неорг. и орг. соединений, основанные на применении живых организмов в кач-ве аналит. индикаторов. Живые организмы всегда обитают в среде строго определенного хим. состава. Если нарушить этот состав, напр., исключив из питательной среды определяемый компонент или введя его дополнительно, организм через нек-рое время подаст соответствующий сигнал. В Б. м. а. устанавливаются связи характера и (или) интенсивности ответного сигнала с кол-вом определяемого компонента. В кач-ве индикаторов применяются микроорганизмы (бактерии, дрожжи, плесневые грибы), водоросли и высшие растения, водные беспозвоночные и позвоночные животные (простейшие, ракообразные, моллюски, личинки комаров, олигохеты, пиявки, рыбы и др.), насекомые, черви, а также ткани, разл. органы и системы (нервная, кровеносная, половая и др.) теплокровных. Питательная среда м. б. естественной, искусственной или синтетической.

Ответный сигнал индикаторного организма на нарушение хим. состава среды м. б. самым разнообразным: изменение характера поведения, интенсивности роста, скорости метаморфоза, состава крови, биоэлектрич. активности органов и тканей, нарушение ф-ций органов пищеварения, дыхания, размножения, патологоанатомич. изменения организма, летальный исход. Напр., при применении микроорганизмов в кач-ве аналит. индикаторов исследуемый компонент можно определять по характеру и интенсивности пигментации и люминесценции (для фотобактерий), динамике накопления биомассы, диаметру зоны угнетения роста микробов, изменению электропроводности р-ров, pH, по качеств. составу и интенсивности газообмена и др. Все изменения оценивают визуально или измеряют с помощью приборов, напр спектрофотометров, потенциометров, аналит. весов. Для обработки сигналов индикаторного организма применяют вычислительную технику.

Диапазон определяемых содержаний в-в, как и предел обнаружения, зависит от ряда факторов: направленности и продолжительности воздействия хим. соед. на организм, т-ры и pH среды, уровня организации биол. объекта, его индивидуальных, возрастных, половых особенностей и др. Предел обнаружения, как правило, понижается с увеличением продолжительности наблюдения за индикаторным организмом и повышением т-ры (до т-ры свертывания белка). Эксперимент может продолжаться до 40–50 сут. Предел обнаружения C_{mn} можно оценить по ур-нию: $C_{mn}^{n}\tau = K$, где τ – интервал времени с момента начала воздействия до появления аналит. сигнала, n и K – эмпирич. константы, зависящие от биол. активности организма и определяемого в-ва в р-ре. Значения n и K неодинаковы для разных видов организмов и могут характеризовать избирательность Б. м. а. Иногда, даже при учете ряда переменных факторов, влияющих на предел обнаружения, ответная р-ция организма на одно и то же кол-во определяемого в-ва не воспроизводится. Эти отклонения трудно объяснимы и описываются законами мат. статистики.

Как правило, Б. м. а. отличаются высокой чувствительностью и избирательностью определения биологически активных в-в, напр. предел обнаружения тиамина с помощью бактерий Streptococcus salivarius составляет $1 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл, хлорофоса с помощью нек-рых ветвистоусых рачков – $1 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл. Кроме того, в ходе анализа можно получить информацию о воздействии определяемых в-в на жизнедеятельность организмов.

Б. м. а. применяют для определения ядов разл. назначения (в т. ч. ср-в защиты растений), витамиинов, аминокислот, большого числа продуктов орг. и неорг. синтеза, в частности при контроле загрязнений окружающей прир. среды, оценке эффективности работы промышленных очистных сооружений.

При своем росте и развитии организмы извлекают из среды нек-рые элементы и накапливают их в клетках, что можно использовать для концентрирования и селективного извлечения катионов.

Лит Рубенчик Л. И., Микроорганизмы – биологические индикаторы, К, 1972, Микробиологические методы определения витаминов, аминокислот и антибиотиков, пер с англ, М, 1968, Туманов А А в кн Анализ окружающей природной среды, Горький, 1980 с 3–13, Ausgewahlte Methoden der Wasseruntersuchung, 2 Aufl, Bd 2, Jena, 1982

А А Туманов

БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (неорг. биохимия), изучает комплексы ионов металлов с белками, нуклеиновыми к-тами, липидами и низкомол прир. в-вами. При этом, как правило, рассматриваются ионы, присутствующие в молекуле биол. происхождения, – Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Mo^{2+}. Б. х. исследует роль этих ионов в выполнении биол. функций металлоферментов и др. комплексов. Данные, характеризующие среднее содержание металлов в организме человека, приведены ниже (г на 70 кг):

Ca	1050	Cu	0,15
K	245	Mn	0,020
Na	105	Mo	0,015
Mg	35	Co	0,003
Fe	4,25	Cr	0,0015
Zn	1,9		

Избыток или недостаток таких микроэлементов, как переходные металлы и селен, приводит к тяжелым патологиям.

В Б. х. используются представления химии координационных соед. и квантовой химии. Как самостоятельная дисциплина Б. х. сформировалась в 50-х гг. 20 в. Ее практич. применение связано с синтезом фармакологич. препаратов, действие к-рых обусловлено комплексными ионами металлов

Лит Яцимирский К Б, Введение в бионеорганическую химию К, 1976 Неорганическая биохимия, под ред. Г Эйхгорна, пер с англ., т 1–2, М 1978,

Волькенштейн М. В., «Молекулярная биология», 1982, т. 16, в. 5, с. 901–29; Хьюз М., Неорганическая химия биологических процессов, пер. с англ., М., 1983. *М. В. Волькенштейн.*

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, изучает связь между строением орг. в-в и их биол. ф-циями, используя в осн. методы орг. и физ. химии, а также физики и математики. Объекты изучения Б. х.– биологически важные прир. и синтетич. соединения, гл. обр. биополимеры, а также витамины, гормоны, антибиотики, прир. феромоны и сигнальные в-ва, биологически активные в-ва растит. происхождения, внутриклеточные регуляторы, а также синтетич. регуляторы биол. процессов – лек. препараты, пестициды и др.

К осн. задачам Б. х. относятся:

1. Разработка методов выделения и очистки прир. соединений; характерная особенность Б. х.– использование при этом специфич. биол. ф-ций изучаемого в-ва для контроля стадий очистки (напр., контроль чистоты антибиотика ведется по его антимикробной активности, гормона – по его влиянию на определенный физиол. процесс и т. д.).

2. Определение строения и конфигурации изучаемого соед., для чего используют разл. методы, в первую очередь химические: гидролиз, окислит. расщепление, расщепление по специфич. фрагментам (напр., по остаткам метионина при установлении строения пептидно-белковых в-в, расщепление по 1,2-диольным группировкам углеводсодержащих в-в). Широко используются также физ. и физ.-хим. методы – ЯМР, масс-спектрометрия, ЭПР, рентгеноструктурный анализ, мёссбауэровская спектроскопия и др. На основе глубокого изучения механизма широко используемых при изучении строения р-ций и влияния условий на их течение созданы и находят широкое применение автоматич. устройства, обеспечивающие быстрое решение стандартных задач, особенно в аналит. химии пептидно-белковых в-в (анализаторы для определения количеств. аминокислотного состава, секвенаторы для выяснения последовательности аминокислотных остатков и др.– см. *Белки*). Важное значение при изучении строения сложных биополимеров имеет использование ферментов, особенно специфично расщепляющих изучаемое в-во по строго определенным связям. Такие ферменты имеют очень большое значение в изучении пептидно-белковых в-в (трипсин, протеиназы, расщепляющие связи по остаткам глутаминовой к-ты, пролина и др. аминокислотным остаткам), нуклеиновых к-т и полинуклеотидов (нуклеазы, рестриктазы), углеводсодержащих полимеров (гликозидазы, в т. ч. специфические – галактозидазы, глюкуронидазы и т. д.).

Для повышения эффективности применения хим. и физ.-хим. методов изучения структуры анализу подвергают не только прир. в-ва, но и их производные, содержащие характерные, специально вводимые группировки и меченые атомы, напр. путем выращивания продуцента на среде, содержащей меченые аминокислоты или др. радиоактивные предшественники, в состав к-рых входят тритий, радиоактивный углерод или фосфор. Достоверность данных, получаемых при изучении сложных белков, значительно повышается, если это изучение проводят в комплексе с исследованием строения соответствующих генов.

3. Разработка методов синтеза как самих прир. биологически важных в-в, так и ряда их аналогов. Для относительно просто построенных низкомол. соед. встречный синтез до сих пор является важным критерием правильности установленной структуры. Для биополимеров сравнение прир. в-ва с синтезированным образцом обычно не может служить надежным критерием правильности ранее определенной структуры. Однако, как и в случае низкомол. соед., синтез биополимеров и их аналогов необходим для решения след. важной задачи Б. х.– изучения зависимости биол. св-в от строения изучаемого в-ва.

4. Изучение зависимости биол. действия от строения. Этот аспект Б. х. приобретает все большее практич. значение. Весьма эффективные методы хим. и химико-энзиматич. синтеза сложных биополимеров (в-в белково-пептидной природы, сложных полинуклеотидов, включая активно функционирующие гены) наряду со все более совершенствующейся техникой синтеза относительно более простых биорегуляторов, а также методы избират. расщепления биополимеров позволяют все глубже понимать зависимость биол. действия от строения в-ва. Расширяющееся использование высокоэффективных ЭВМ дает возможность объективно сопоставлять многочисленные данные разных исследователей и находить общие закономерности. Найденные частные, а тем более общие закономерности, в свою очередь, стимулируют и облегчают синтез новых аналогов, что в ряде случаев (напр., при изучении пептидов, влияющих на деятельность мозга) позволяет находить практически важные синтетич. соед., превосходящие иногда по нек-рым св-вам прир. в-ва.

5. Выяснение химизма взаимодействия биологически активного в-ва с живой клеткой или с ее компонентами. Решение этой задачи открывает возможности создания оптимально активных соед. определенного типа действия. Первые успехи в этом направлении уже достигнуты. В частности, выяснен механизм действия соед., способных связывать и переносить в клетке ионы металлов (напр., калия), т. наз. ионофоров. К таким в-вам относятся валиномицин и его аналоги.

Б. х. сформировалась как самостоятельная область во 2-й пол. 20 в. на стыке биохимии и орг. химии, на основе традиционной химии прир. соединений. Ее развитие связано с именами Л. Полинга (открытие α-спирали как одного из главных элементов пространств. структуры полипептидной цепи в белках), А. Тодда (выяснение хим. строения нуклеотидов и первый синтез динуклеотида), Ф. Сенгера (разработка метода определения аминокислотной последовательности в белках и расшифровка с его помощью структуры инсулина), Дю Виньо (хим. синтез биологически активного гормона окситоцина), Д. Бартона и В. Прелога (конформационный анализ), Р. Вудворда (полный хим. синтез мн. сложных прир. соединений, в т. ч. резерпина, хлорофилла, витамина B_{12}) и др. крупных ученых.

В нашей стране в становлении Б. х. огромную роль сыграли работы Н. Д. Зелинского, А. Н. Белозерского, И. Н. Назарова, Н. А. Преображенского и др. Инициатором исследований по Б. х. в СССР в нач. 60-х гг. явился М. М. Шемякин. Им, в частности, были начаты работы по изучению циклич. депсипептидов, к-рые впоследствии получили широкое развитие в связи с их ф-цией как ионофоров.

В конце 60-х – начале 70-х гг. при синтезе в-в сложной структуры начали применять в кач-ве катализаторов ферменты (т. наз. комбинированный химико-энзиматич. синтез). Этот подход был использован Г. Кораной для первого синтеза гена. Использование ферментов позволило осуществить строго избирательное превращение ряда прир. соед. и получить с высоким выходом новые биологически активные производные пептидов, олигосахаридов и нуклеиновых к-т.

Наиб. интенсивно в 70-х гг. развивались: синтез олигонуклеотидов и генов; исследования клеточных мембран и полисахаридов; анализ первичной и пространств. структур белков. В кач-ве примера можно указать на успешное изучение структуры важных ферментов (трансаминаза, β-галактозидаза, ДНК-зависимая РНК-полимераза), защитных белков (γ-глобулины, интерфероны), мембранных белков (аденозинтрифосфатазы, бактериородопсин). Большое значение приобрели работы по изучению строения и механизма действия пептидов – регуляторов нервной деятельности (т. наз. нейропептиды).

Б. х. тесно связана с практич. задачами медицины и с. х-ва (получение витаминов, гормонов, антибиотиков и других лек. ср-в, стимуляторов роста растений и регуляторов поведения животных и насекомых), хим., пищ. и микробиол. пром-сти. В результате сочетания методов Б. х. и *генетической инженерии* стало возможным практич. решение проблемы получения сложных биологически важных в-в белково-пептидной природы, включая такие высокомо-

лекулярные, как инсулин человека, интерферон, гормон роста человека

Лит Шемякин М М «Ж Всес хим об-ва им Д И Менделеева» 1971 т 16 № 2 с 122-44 Овчинников Ю А в кн Октябрь н наука [1917 1977] М 1977 с 393-416 Дюга Г Пении К Биоорганическая химия пер с англ М 1983

Ю А Овчинников

БИОПОЛИМЕРЫ (от греч bios – жизнь и polymeres – состоящий из многих частей, многообразный), прир высокомол соединения, являющиеся структурной основой всех живых организмов Обеспечивают их нормальную жизнедеятельность, выполняя разнообразные биол функции К Б относятся *белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды* Известны также смешанные Б, напр *липопротеины* (комплексы, содержащие белки и липиды), *гликопротеины* (соед, в молекулах к-рых олиго- или полисахаридные цепи ковалентно связаны с пептидными цепями), *липополисахариды* (соед., молекулы к-рых построены из липидов, олиго- и полисахаридов)

БИОСИНТЕЗ (от греч bios – жизнь и synthesis – соединение), образование в живых клетках необходимых организму в-в из простых низкомол неорг и(или) орг соединений Б, в результате к-рого происходит превращение неорг соед, поступающих из окружающей среды, напр CO_2 при фотосинтезе, N_2 при азотфиксации, в сравнительно простые в-ва, наз ассимиляцией Образующиеся в результате этого процесса в-ва используются для Б более сложных молекул, напр витаминов, гормонов, липидов, алкалоидов и биополимеров – белков, нуклеиновых к-т и полисахаридов Подавляющее большинство организмов синтезирует все необходимые для их жизнедеятельности продукты Исключение – нек-рые животные и человек, организм к-рых, напр, не синтезирует ряд витаминов и α-аминокислот Такие в-ва они должны потреблять из внешних источников

Характер Б определяется наследств информацией, закодированной в генетич аппарате организма Все р-ции в клетке катализируются специфич биокатализаторами – *ферментами* Благодаря особым механизмам регуляции они обеспечивают строгую направленность Б Важная особенность ферментативного катализа – стереоспецифичность, к-рая обусловливает образование только определенных стереоизомеров Многие в-ва синтезируются в результате не одной, а неск последовательных р-ций, катализируемых разл ферментами или многоферментными комплексами Такие р-ции составляют путь Б того или иного в-ва Во мн случаях родственные соед синтезируются из одних и тех же исходных в-в – предшественников, напр все стероидные гормоны образуются из холестерина

Б осуществляется с затратой энергии Ее источником служат соед, содержащие высокоэнергетич связи, напр аденозинтрифосфат Первичным источником энергии, обеспечивающим существование на Земле всех организмов за исключением нек-рых бактерий, служит энергия солнечного излучения, аккумулируемая зелеными растениями

Изучение Б позволяет устанавливать закономерности обмена в-в в организмах и представляет большой практич интерес для разработки технологии микробиол произ-ва ферментов, антибиотиков, витаминов и др

В Р Шатилов В Л Кретович

БИОСФЕРА (от греч bios – жизнь и sphaira – шар), оболочка Земли, в к-рой осуществляется деятельность живых организмов Б охватывает нижнюю часть атмосферы – тропосферу, гидросферу и верхнюю часть литосферы, к-рые взаимосвязаны сложными биогеохим циклами миграции в-ва и энергии Начальный момент этих циклов – использование солнечной энергии растениями (в процессе фотосинтеза) для создания биогенных в-в За миллиарды лет благодаря фотосинтезу огромное кол-во солнечной энергии превратилось в энергию хим связей орг соед, произошло накопление в атмосфере своб O_2

По В И Вернадскому, в-во Б состоит из семи взаимосвязанных частей живое в-во биогенное в-во (горючие ис копаемые, известняки и т д) косное в-во (напр, изверженные горные породы), биокосное в-во (в частности, почвы), радиоактивное в-во, рассеянные атомы, в-во космич происхождения (напр, метеориты) Живое в-во представляет собой совокупность всех живых организмов, выраженную в их элементарном хим составе, массе и энергии Общая масса живого в-ва ~ (2–3) 10^{18} г (в пересчете на сухое в-во) Оно распределено неравномерно В гидросфере содержание живого в-ва максимально на мелководьях, минимально – в глубинных акваториях, на суше наиб значительна биомасса тропич лесов, масса растений намного превышает массу животных

Жизнедеятельность организмов и связанные с ней процессы разложения орг в-ва обеспечивают постоянный круговорот в-ва и энергии В круговороте в-ва участвуют практически все хим элементы Живые организмы осуществляют миграцию газов и их преобразование, хим превращения в-в, содержащих атомы переменной валентности (Fe, Mn и т д), аккумулируют хим элементы из внеш среды В Б сосредоточена большая часть прир ресурсов Горючие ископаемые и осадочные горные породы в своей основе созданы живым в-вом планеты С деятельностью микроорганизмов связаны появление в подземных водах H_2S и осаждение сульфидов металлов, образование руд Cu, U, Se и т п

В 20 в на структуру и ресурсы Б оказывает глобальное влияние деятельность человека Поэтому учение о Б как единой, определенным образом организованной динамич системе имеет важное значение для решения мн практич вопросов, в частности проблем окружающей среды – борьбы с ее загрязнением, рациональным использованием прир ресурсов

Лит Вернадский В И, Химическое строение биосферы Земли и ее окружения М, 1965, Перельман А И, Биокосные системы Земли М 1977

А И Перельман

БИОТЕХНОЛОГИЯ, совокупность пром методов, использующих живые организмы и биол процессы для произ-ва разл продуктов Нек-рые биотехнол процессы, относящиеся гл обр к произ-ву пищи, были известны в древние времена хлебопечение, приготовление вина, пива, уксуса, сыра и молочнокислых продуктов, способы обработки кожи, растит волокон и др Научные основы Б были созданы благодаря работам Л Пастера (1872–76), положившим начало микробиологии, а также в результате изучения обмена в-в ферментов и др Пищ. пром-сть издавна обособилась, хотя ее состояние зависит от прогресса биол. наук и в широком смысле она тоже относится к Б

Биопромышленность производит кормовые и пищ. белки, пептиды, аминокислоты, ферменты, витамины, антибиотики, этанол, орг к-ты (лимонную, изолимонную, уксусную и др), регуляторы роста растений, прир пестициды, лечебные и иммунные препараты для человека и животных Биол процессы имеют существенные достоинства они используют возобновляемое сырье, происходят в мягких условиях, с меньшим числом этапов, их отходы доступны переработке Применение биотехнологических процессов особенно выгодно экономически и технологически при производстве относительно дорогих малотоннажных продуктов

Подавляющее большинство продуктов биопромышленности получают ферментацией с помощью микроорганизмов (гл обр бактерий и грибов) Микроорганизмы очень разнообразны по строению и физиол св-вам, нек-рые выдерживают т-ру до 90–110 °С, а при повышенном давлении – даже 250 °С, они переносят высокую кислотность а также большие концентрации солей и, что очень существенно, быстро размножаются (нек-рые делятся каждые 8–10 мин) Хотя ферментация осуществляется живыми клетками, она основана, в конечном счете, на биохим превращениях исходного субстрата под действием биол катализаторов – ферментов Последние, в свою очередь, являются одним из продуктов микробиол произ-ва (нек-рые выделяют из прир сырья) Ферменты используются в биохим произ-ве, несмотря на их высокую стоимость Нашли применение амилаза и протеазы, глюкозоизомераза, пектиназа

и нек-рые другие. Ферменты при т-рах не выше 60–70 °С и нормальном атмосферном давлении обладают высокой субстратной специфичностью. Их применяют в пищевой, текстильной, кожевенной пром-сти, при произ-ве кормов, в тонком орг. синтезе (в частности, антибиотиков) и др. См. также *Микробиологический синтез.*

Переворот в пром. применении ферментов произвела их иммобилизация, т. е. физ. или хим. соединение фермента с твердым носителем (керамика, стекло, полимерные гели, *синтетич. полимеры*). *При этом сохраняются каталитич.* св-ва фермента, увеличивается его стабильность и устраняются трудности его отделения от непрореагировавшего субстрата и продукта. *Иммобилизованные ферменты* используют при получении левовращающих аминокислот, *6-аминопенициллановой к-ты (исходное в-во при произ-ве* полусинтетич. пенициллиновых антибиотиков) и др. Все более широкое распространение получает иммобилизация микроорганизмов.

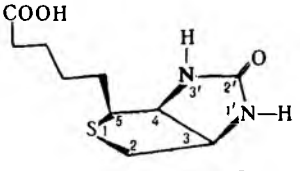
Новые направления физ.-хим. биологии значительно расширили возможности Б. Прежде всего это относится к генетич. инженерии, т. е. к использованию клеток, гл. обр. микроорганизмов, генетич. программа к-рых целенаправленно изменена введением в них молекул ДНК, созданных в лаборатории и кодирующих синтез нужного продукта. Таким путем можно получить значит. кол-во относительно дешевого конечного продукта, мало доступного при использовании др. методов произ-ва. Это обстоятельство, а также возможность сочетания разл. фрагментов ДНК, в принципе позволяющая создавать необходимые генетич. программы, открыли необычайно широкие перспективы (см. также *Генетическая инженерия*).

Второе направление развития Б. связано с клеточной инженерией. Культура растит. клеток может служить прежде всего источником свойственных данному растению вторичных продуктов, напр. антиаритмич. алкалоида аймалина из раувольфии змеиной. Пользуясь способностью клеток растений превращаться на спец. средах в сформированное растение, клеточные культуры применяют для получения безвирусных растений, пытаются проводить селекцию форм с нужными св-вами. Животные клетки более требовательны к условиям культивирования, им необходимы дорогостоящие среды. Все более широкое применение находят т. наз. гибридомы, полученные в лаборатории путем слияния двух различных клеток и служащие источником белков, необходимых для диагностики и лечения болезней человека, животных и растений.

Прикладную генетич. и клеточную инженерию нередко объединяют названием «новая Б.», их появление укрепило уверенность в том, что Б. со временем может стать основой крупного пром. произ-ва.

Лит.: Биотехнология, под ред. А. А. Баева, М., 1984. *А. А. Баев.*

БИОТИ́Н (витамин Н), мол. м. 244,3; один из витаминов группы В; кофермент, участвующий в карбоксилировании орг. к-т. С ферментами связан пептидной связью, образованной его карбоксильной группой и ε-аминогруппой остатка лизина в молекуле апофермента. Из 8 оптич. изомеров и 4 рацематов биол. активностью обладает только (+)-Б. (см. ф-лу).



Б.–кристаллич. в-во; т. пл. 232,5 °С (с разл.); $[\alpha]_D^{22}$ +92° (0,1 н. NaOH); хорошо раств. в разб. р-рах щелочей, плохо–в воде и этаноле (соотв. 22 и 88 мг в 100 мл при 25 °С), не раств. в этиловом эфире и хлороформе. Не разлагается при нагревании в разб. р-рах к-т и оснований. Легко окисляется до сульфоксида и сульфона. Ниже приведены наиб. важные р-ции, происходящие в организме с участием Б.

1. Карбоксилирование уксусной к-ты в виде ацетил-КоА (КоА–остаток кофермента А) с образованием малонил-КоА:

$$CH_3C(O)—KoA + АТФ + CO_2 \rightarrow HOOCCH_2C(O)—KoA + АДФ + H_3PO_4,$$

где АТФ–аденозинтрифосфат, АДФ–аденозиндифосфат. Эта р-ция, катализируемая ацетил-КоА-карбоксилазой,–важнейший этап в биосинтезе жирных к-т.

2. Карбоксилирование пропионовой к-ты в виде пропионил-КоА, в результате чего последний превращается в метилмалонил-КоА:

$$CH_3CH_2C(O)—KoA + CO_2 + АТФ \rightarrow CH_3CH(COOH)C(O)—KoA + АДФ + H_3PO_4$$

Р-ция катализируется пропионил-КоА-карбоксилазой и обеспечивает утилизацию пропионовой к-ты, образующейся при окислении жирных к-т с разветвленным углеродным скелетом или с нечетным числом атомов С и в других р-циях.

3. Карбоксилирование пировиноградной к-ты с образованием щавелевоуксусной к-ты (оксалоацетата):

$$CH_3C(O)COOH + CO_2 + АТФ \rightarrow HOOCCH_2C(O)COOH + АДФ + H_3PO_4$$

С помощью этой р-ции, катализируемой пируваткарбоксилазой, осуществляется непрерывное пополнение щавелевоуксусной к-ты, необходимой для бесперебойной работы цикла трикарбоновых к-т. Кроме того, эта р-ция–начальный этап *глюконеогенеза.*

В приведенных р-циях Б. осуществляет активацию CO_2 путем ее присоединения к атому N в положение 1′ и послед. перенос активной CO_2 на акцептор.

Б. широко распространен в природе. Особенно богаты им печень и почки (200–250 мкг в 100 г), а из растит. продуктов–зерна ржи (46 мкг) и цветная капуста (17 мкг). Кулинарная обработка пищ. продуктов практически не разрушает Б. Признаки дефицита Б. у человека–пепельная бледность лица и шелушение кожи, атрофия вкусовых сосочков языка, мышечные боли, облысение. У животных выпадает шерсть, появляются дерматит, отек конечностей, гипогликемия и др.

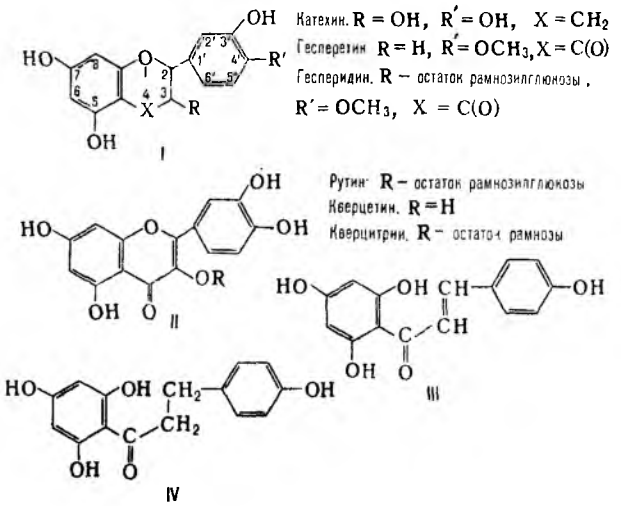
Б. синтезируют из производных имидазола или тиофена, наращивая соотв. тиофеновый или имидазольный цикл. Его применяют в медицине при циррозе печени, сахарном диабете и нек-рых др. заболеваниях. Потребность в нем взрослого человека–150–200 мкг/сут, в период беременности и лактации у женщин–250–300 мкг/сут. Значительная часть потребности человека в Б. обеспечивается в результате его синтеза микрофлорой кишечника, в связи с чем недостатка Б. в обычных условиях у человека не наблюдается. В сыром яичном белке присутствует гликопротеин авидин, связывающий Б. в прочный комплекс и нарушающий утилизацию Б. организмом. В связи с этим прием в пищу больших кол-в сырых яиц может вызвать недостаточность Б.

Количественно Б. можно определить спектрофотометрич. методами. Один из них основан на его гидролизе в конц. р-ре минер. к-ты и взаимод. образующейся диаминокарбоновой к-ты с нингидрином, другой–на взаимод. с *п*-диметиламинокоричным альдегидом. Чувствительность методов соотв. 100 и 10 мкг/мл. Более чувствительны (0,025–0,5 мкг/мл) микробиол. методы.

Лит.: Розанов А. Я., Кирпленко О. А., в кн.: Экспериментальная витаминология, Минск, 1979, с. 321–44. *В. Б. Спиричев.*

БИОФЛАВОНОИДЫ (витамин Р), группа в-в, обладающих капилляроукрепляющим действием. Важнейшие из них относятся к флаванолам (ф-ла I), флавонолам (II), а также к производным халкона (напр., III) и дегидрохалкона (напр., IV). К флаванолам, кроме в-в, приведенных при ф-ле, относится также эпикатехин–диастереомер катехина.

Б.–кристаллы желтого, желто-зеленого или оранжевого цвета. Большинство хорошо раств. в воде, не раств. в этиловом эфире, хлороформе и бензоле. Рутин (т. пл. 180–190 °С) и кверцетин (т. пл. 316–317 °С) практически не раств. в холодной воде, трудно раств. в кипящей воде и спиртах, раств. в разб. водных р-рах щелочей. Б. дают темное окрашивание с 1%-ным р-ром $FeCl_3$ в этаноле. Ка-



честв. р-ции: на катехины – ярко-малиновое окрашивание при добавлении в 1%-ный р-р ванилина в конц. соляной к-те; на гесперидин – по оранжево-красному окрашиванию при восстановлении с помощью Mg в соляной к-те; на флавонолы – увеличение интенсивности желтой окраски при добавлении водного р-ра гидроксидов щелочных металлов или NH_4OH.

Б. – продукты жизнедеятельности растений. Особенно богаты ими листья чая, цветы и листья гречихи, софоры японской, плоды цитрусовых, шиповника и черноплодной рябины (эти растения служат сырьем для произ-ва мед. препаратов). Значительные кол-ва Б. содержатся также в красном перце, черной смородине, землянике, малине, вишне, облепихе, нек-рых сортах яблок, слив и винограда. Многие Б. – пигменты, придающие окраску цветам и плодам растений.

Предполагают, что биол. активность Б. обусловлена их способностью тормозить окисление аскорбиновой к-ты, катализируемое ионами тяжелых металлов, с к-рыми Б. образуют хелаты. Считают также, что Б. способны тормозить перекисное расщепление липидов. В связи с отсутствием доказательств, что Б. необходимы для нормальной жизнедеятельности организма, их иногда не относят к витаминам.

Наряду с капилляроукрепляющим действием нек-рые Б. оказывают спазмолитич. действие на гладкую мускулатуру, влияют на секреторную активность желудка и печени, обладают противовоспалит. действием. Б. не проявляют кумулятивного или токсич. действия. Большие дозы обычно не вызывают к.-л. отрицат. явлений, кроме временного снижения кровяного давления. Препараты Б. (напр., кверцетин и рутин) применяют при геморрагич. диатезах, капилляротоксикозах, язвенной болезни (в составе викалина), для предупреждения и лечения кровоизлияний при гипертонич. болезни и атеросклерозе, а также при лучевой болезни. Потребность человека в Б. точно не установлена (предположительно – 50–100 мг/сут).

Лит.: Запрометов М. Н., Основы биохимии фенольных соединений, М., 1974.

В. Б. Спиричев.

БИОХИ́МИЯ (биол. химия), изучает хнм. состав и структуру в-в, содержащихся в живых организмах, пути и способы регуляции их метаболизма, а также энергетич. обеспечение процессов, происходящих в клетке и организме. Становление Б. как науки произошло на рубеже 19 и 20 вв.; термин «Б.» предложен в 1903 К. Нейбергом.

Истоки биохим. знаний обнаруживаются в трудах ученых античного периода. Первые сведения о составе растит. и животных тканей начали появляться в средние века, когда объектами хим. анализа становились лек. растения, органы и ткани животных. Зарождение научных основ Б. началось во 2-й пол. 18 в. благодаря применению хим. методов анализа в физиологии. Так, в 70-х гг. было установлено, что O_2 атмосферы потребляется животными и выделяется растениями, доказано, что дыхание человека и животных с хим. точки зрения представляет собой процесс окисления (А. Лавуазье, 1770). В эти же годы выполнены исследования, приведшие к открытию фотосинтеза (Дж. Пристли, 1772; Я. Ингехауз, 1779), а Л. Спалланцани было показано, что процесс пищеварения можно рассматривать как сложную цепь хим. превращений.

К нач. 19 в. постепенно сформировались понятия о белках, жирах, углеводах, орг. к-тах; из прир. источников (растительных и животных) был выделен ряд орг. в-в: мочевина из мочи (Г. Руэль), глицерин, лимонная, яблочная, молочная и мочевая к-ты (К. Шееле), аспарагин (Л. Воклен), глюкоза и др. В 1828 Ф. Вёлер синтезировал мочевину из цианата аммония, показав тем самым несостоятельность учения о жизненной силе (витализма). При исследовании брожения были получены новые важные сведения о метаболизме в-в в живых организмах. Хим. ур-ние спиртового брожения глюкозы предложено в 1815 Ж. Гей-Люссаком. В 1837 Й. Берцелиус постулировал, что брожение – каталитич. процесс; Ю. Либих считал, что дрожжи (их Л. Пастер относил к живым организмам), вызывающие брожение, представляют собой катализатор. В 1877 М. М. Манассеина в России установила, что способностью сбраживать сахар обладают и убитые дрожжи. Для подобного рода каталитич. агентов В. Кюне предложил название «энзим» (в пер. с греч. – «закваска»). В 1897 братья Э. и П. Бухнеры получили бесклеточный экстракт дрожжей (зимазу), вызывающий брожение. С последующего затем интенсивного изучения св-в дрожжевых экстрактов берет начало совр. энзимология. К др. важнейшим достижениям Б. 2-й пол. 19 в. относятся выделение гликогена из печени и обнаружение его превращения в глюкозу, поступающую в кровь (К. Бернар, 1850–55), открытие дезоксирибонуклеиновой к-ты (Ф. Мишер, 1869), обнаружение специфичности ферментативного катализа (концепция «ключ-замок», Э. Фишер, 1894), обоснование полипептидной теории строения белка (Ф. Гофмейстер, Э. Фишер, 1902), разработка методов выделения и изучения митохондрий (Г. Альтман, 1890), первое упоминание о витаминах (Х. Эйкман, 1896). В эти же годы сформулированы осн. положения учения о наследственности (Г. Мендель, 1866), предложена перекисная теория биол. окисления (А. Н. Бах, 1897), открыт хемосинтез у микроорганизмов (С. Н. Виноградский, 1887), выяснена природа пищеварит. ферментов (И. П. Павлов, 1902), осуществлено отделение панкреатич. амилазы от трипсина (А. Я. Данилевский, 1862).

1-я пол. 20 в. была периодом становления фундам. биохим. концепций. В энзимологии разработаны теоретич. основы кинетики ферментативных р-ций (Л. Михаэлис, М. Ментен, 1913), впервые получены в кристаллич. виде ферменты уреаза, пепсин и трипсин (Дж. Самнер, Дж. Нортроп, 20–30-е гг.), для изучения ферментсубстратных комплексов стали использовать фотометрич. методы (Б. Чанс, 40-е гг.). В конце 20-х гг. были выделены из мышечных экстрактов АТФ и креатинфосфат, открыта АТФ-азная активность миозина (В. А. Энгельгардт, М. Н. Любимова, 1939), в 40-е гг. Ф. Липманом разработаны представления о высокоэнергетич. фосфатах и установлена центральная роль АТФ в биоэнергетике клетки. В области изучения биол. окисления и метаболич. циклов был открыт «дыхательный фермент» цитохромоксидаза (О. Варбург, 1912), сформулирована концепция дыхательного фосфорилирования (В. А. Энгельгардт, 1931), проведено количеств. изучение окислит. фосфорилирования в р-циях гликолиза (В. А. Белицер, 1937). Открыты р-ция трансаминирования (А. Е. Браунштейн, 1938), циклы мочевины и трикарбоновых к-т (Х. Кребс, 1933, 1937), были открыты флавопротеиды (1932), никотинамиднуклеотиды (О. Варбург, У. Эйлер, 1936). Вслед за установлением структуры хлорофилла (Р. Вильштеттер, А. Штоль, 1913), значит. успех достигнут в выяснении механизма фотосинтеза (М. Калвин, 1948). В 40-е гг.

Л. Лелуаром открыты осн. пути биосинтеза углеводов, А. Сент-Дьёрдьи выделил аскорбиновую к-ту (20–30-е гг.). Открытие ДНК у растений (А. Н. Белозерский, 1936) способствовало признанию биохим. единства растит. и животного мира.

В эти годы созданы новые физ.-хим. методы аиализа. Были заложены основы хроматографич. методов (М. С. Цвет, 1906). В 20-х гг. Т. Сведберг предложил использовать для седиментации белков ультрацентрифугу, вскоре этим методом был выделен ряд вирусов. В 30-х гг. А. Тизелиусом заложены основы электрофореза, в 1944 А. Мартином и др. создана распределит. хроматография, для определения структуры прир. соед. впервые стал использоваться рентгеноструктурный анализ (Д. Кроуфут-Ходжкин, 40-е гг.). Благодаря использованию физ.-хим. методов в 50-х гг. достигнуты крупные успехи в изучении двух важнейших классов биополимеров – белков и нуклеиновых к-т: Э. Чаргафф провел детальный хим. анализ нуклеиновых к-т, открыта двойная спираль ДНК (Дж. Уотсон и Ф. Крик, 1953), определена структура инсулина (Ф. Сенгер, 1953), одновременно осуществлен синтез пептидных гормонов – окситоцина и вазопрессина (Дю Виньо, 1953), открыт один из элементов пространственной структуры белков – спираль (Л. Полинг, 1951). В эти годы Р. Замечником открыты рибосомы, что послужило стимулом для изучения механизма синтеза белка.

На основе классич. Б. в этот период возникли самостоят. науки – *молекулярная биология* и *биоорганическая химия*. Научное направление, объединяющее эти науки с биофизикой, получило название физ.-хим. биологии. Совр. период в развитии Б. характеризуется новыми достижениями в изучении живой материи. В области энзимологии исследованы сотни ферментных систем, во мн. случаях установлен механизм их каталитич. действия. Новые концепции возникли в области Б. гормонов, в частности в связи с ролью аденилатциклазной системы; в области биоэнергетики, где было открыто участие в генерации энергии клеточных мембран, в познании механизмов передачи нервного возбуждения и биохим. основ высшей нервной деятельности и др. В настоящее время установлен в общих чертах механизм передачи генетич. информации, реализующийся при репликации, транскрипции и трансляции, разработаны методы получения и определения структуры отдельных генов, по существу завершено составление «метаболич. карты», т. е. путей превращения в-в в клетке, свидетельствующей о биохим. общности живых организмов и непрерывности обмена в-в в биосфере.

Достижения Б. широко используются в медицине, с. х-ве (животноводстве, растениеводстве), микробиологии, вирусологии, способствуют становлению новых отраслей науки, напр. *генетической инженерии* и клеточной инженерии, а также пром-сти, напр. *биотехнологии*. В совр. обществе высокий уровень развития Б. – необходимое условие научно-технич. прогресса, неотъемлемый элемент общей культуры, материального благосостояния и здоровья человека.

Лит.: Браунштейн А. Е., Некоторые черты химической интеграции процессов азотистого обмена, М., 1958; Малер Г., Кордес Ю., Основы биологической химии, пер. с англ., М., 1970; Мецлер Д., Биохимия, пер. с англ., т. 1–3, М., 1980; Уайт А. [и др.], Основы биохимии, пер. с англ., М., 1981; Страйер Л., Биохимия, пер. с англ., т. 1–3, М., 1984–85; Ленинджер А., Основы химии, пер. с англ., т. 1–3, М., 1985. *Ю. А. Овчинников.*

БИОЦИ́ДЫ (от греч. bios – жизнь и лат. caedo – убиваю), в-ва, уничтожающие живые организмы. Включают пестициды (бактерициды, фунгициды, инсектициды, гербициды, зооциды и др.), антисептич., дезинфекционные и консервирующие ср-ва. *Г. С. Швиндлерман.*

БИОЭЛЕКТРОХИ́МИЯ, изучает электрохим. закономерности, лежащие в основе биол. процессов (в частности, передачи информации по нервным волокнам, преобразования энергии, фотосинтеза, рецепции, взаимод. и слияния клеток), а также воздействие внеш. электрич. полей на биол. системы. Общая стадия всех упомянутых процессов – разделение зарядов (электронов или ионов), реализующееся в ходе окислит.-восстановит. р-ции или при транспорте ионов через мембраны. Это приводит к возникновению *мембранного потенциала* и градиентов концентрации ионов между внутр. частью клетки и окружающей средой. Своб. энергия, *накопленная в виде мембранного потенциала или* концентрационных градиентов, обеспечивает генерацию и передачу нервных импульсов, синтез АТФ, нек-рые виды мех. движения и т. п.

Термодинамика и кинетика окислит.-восстановит. р-ций, в к-рых участвуют биологически активные соед., изучаются вольтамперометрич. методами с использованием капающего (обычно ртутного) или стационарного электрода. Эти методы позволяют определить число электронов, вовлеченных в р-цию при каждом значении потенциала, а также обнаружить неустойчивые промежут. соединения, в т. ч. короткоживущие радикалы, к-рые не удается зарегистрировать методом ЭПР. Электрохим. методы имеют широкую область применения и позволяют изучать тонкости механизма р-ций. Они пригодны для проведения уникальных синтезов и решения сложных аналит. задач, т. к. чувствительность импульсной полярографии позволяет, напр., обнаружить 10^{-8} М электрохимически активного в-ва. Возможность применения электрохим. методов для решения упомянутых проблем основана на сходстве электрохим. и биол. окислит.-восстановит. р-ций: оба типа являются гетерогенными (первые осуществляются на повсти электрода, вторые – на границе фермент – р-р), идут в одном интервале pH и в р-рах той же ионной силы, протекают в неводных средах и в одинаковом интервале т-р, включают стадию ориентации субстрата. Электрохим. методы позволяют получать информацию об окислит.-восстановит. потенциалах, числе электронов, механизме р-ций с участием азотсодержащих гетероциклич. соед. (пурины, пиримидины, порфирины и т. п.). Емкостные измерения дают важные сведения об адсорбционных св-вах низкомол. и высокомол. биологически активных соед. (нуклеотиды, белки, нуклеиновые к-ты).

В Б. мембран применяют след. модельные системы: плоские липидные бислои, липосомы, монослои на границе раздела фаз вода – воздух, границы раздела несмешивающихся жидкостей (напр., вода – октан). Бислои применяют для реконструкции транспортных клеточных систем – ионных каналов возбудимых биомембран активно транспортирующих белков (АТФ-азы, бактериородопсин и др.). Они удобны для изучения ионного транспорта, осуществляемого жирорастворимыми анионами (дипикриламин, тетрафенилборат и т. п.) и мембранно-активными комплексонами (валиномицин, грамицидин и пр.). На липидных би- и монослоях изучают поверхностные св-ва мембран, напр. строение *двойного электрического слоя*, адсорбцию ионов и ПАВ. Наконец, бислои используют для изучения мех. св-в мембран, их устойчивости в электрич. поле и механизмов *слияния*. Применяемые методы: регистрация токов проводимости и емкостных токов при наложении электрич. напряжения, изменяющегося по определенному закону; измерение поверхностного натяжения или давления (в случае монослоев); регистрация Вольта-потенциала (в случае границ раздела вода – воздух, вода – октан); оптич. и спектральные измерения. Эксперим. и теоретич. исследования ионного транспорта на липидных бислоях в присут. ионофоров позволили выявить два осн. механизма переноса – с помощью подвижных переносчиков (типичный пример – валиномицин) и через каналы (напр., грамицидин А). Показано, что транспортные системы возбудимых биол. мембран действуют как селективные ионные каналы.

Изучение механоэлектрич. явлений, напр. движения и ориентации клеток во внеш. электрич. полях, структурных перестроек мембран при электрич. пробое и электростимулируемом слиянии клеток, заложило основу для медико-биол. и биотехнол. приложений (создание искусств. носителей лек. препаратов, мембранная диагностика, получение гибридных клеток). Крупное достижение Б. – доказательство справедливости хемиосмотич. гипотезы Митчелла (объясняет механизм преобразования энергии

в мембране при синтезе АТФ; см. *Биоэнергетика*), полученное в опытах по реконструкции мембранных систем в разл. модельных системах, в т. ч. в липосомах.

Хотя изучение распространения возбуждений по нервным волокнам и нейронным сетям традиционно относится к электрофизиологии и биофизике, для понимания механизма этих процессов много дали исследования в таких электрохим. системах, как пассивирующиеся электроды и заряженные пористые мембраны.

К прикладной Б. относится разработка ионселективных микроэлектродов для внутриклеточного использования, микроэлектродов для виутриклеточных инъекций электрохимически активных в-в, электрохим. биосенсоров (бактериальные и тканевые электроды) и ионселективных электродов, использующих ионофоры. К медико-биол. приложениям относится изучение внеклеточных электрич. полей и механизмов воздействия внеш. полей и токов на физиол. процессы, включая регенерацию тканей.

Термин «Б.» получил официальное признание в 1971.

Лит. Скулачев В П, Трансформация энергии в биомембранах, М, 1972, Маркин В С, Чизмаджев Ю А, Индуцированный ионный транспорт, М, 1974, Овчинников Ю А, Иванов В Т, Шкроб А М, Мембрано-активные комплексоны, М, 1974, Иммобилизованные ферменты, под ред И В Березина [и др], т. 1-2, М, 1976, Богуславский Л И, Биоэлектрохимические явления и граница раздела фаз, М, 1979, Маркин В С, Пастушенко В Ф, Чизмаджев Ю А, Теория возбудимых сред, М, 1981, Корыта И, Ионы, электроды, мембраны, пер с чешск, М, 1983, Dryhurst G, Electrochemistry of biological molecules, N-Y, 1977

Ю А Чизмаджев.

БИОЭНЕРГЕ́ТИКА, наука о превращении энергии в живых организмах. Изучает одну из универсальных ф-ций живых существ – способность к энергообеспечению жизнедеятельности в результате использования внеш. энергетич. ресурсов. В основе этого процесса лежат мол. механизмы, гл. роль в к-рых играют ферменты энергетич. обмена. Процессы, катализируемые этими ферментами, подразделяют на две группы. Одна из них включает преобразование внеш. энергетич. ресурсов в энергию, аккумулируемую АТФ (см. *Аденозинфосфорные кислоты*), или энергию, обусловленную разностью трансмембранных электрохимических потенциалов ионов H^+ или Na^+ (соотв. $\Delta\bar{\mu}H$ или $\Delta\bar{\mu}Na$).

Составными частями $\Delta\bar{\mu}H$ и $\Delta\bar{\mu}Na$ служат градиенты концентрации ионов H^+ или Na^+ и разность электрич. потенциалов между двумя отсеками, разделенными биол. мембраной. Главную роль среди процессов, связанных с преобразованием энергии, играют синтез АТФ из аденозиндифосфата и H_3PO_4 за счет энергии *дыхания*, а у фотосинтезирующих организмов – за счет энергии света. В обоих случаях на пути от внеш. энергетич. ресурсов к АТФ промежут. источником энергии служит $\Delta\bar{\mu}H$. Синтез АТФ в результате *гликолиза* (*брожения*) осуществляется без участия энергии трансмембранного электрохим. потенциала. Превращение энергии, выделяющейся в результате дыхания, локализовано во внутр. мембране митохондрий и цитоплазматич. мембране дышащих бактерий. Превращение энергии света происходит во внутр. мембранах хлоропластов растений и в цитоплазматич. мембране фотосинтезирующих бактерий. Гликолиз осуществляется вне мембран в цитоплазме.

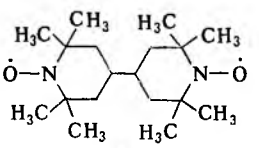
Др. группа процессов объединяет многочисл. пути использования энергии АТФ или $\Delta\bar{\mu}$ при совершении разл. типов работы. Так, биосинтез обеспечивается, как правило, энергией АТФ, осмотич. работа – энергией $\Delta\bar{\mu}$. Механич. работа у бактерий (биение бактериального жгутика) происходит с использованием энергии $\Delta\bar{\mu}$, а у животных (сокращение актомиозиновых нитей) – АТФ.

От Б., изучающей один из фундам. аспектов биологии, следует отличать технич. Б. – отрасль пром. энергетики, связанную с переработкой отходов с. х-ва в горючие газы, к-рые можно использовать в кач-ве топлива.

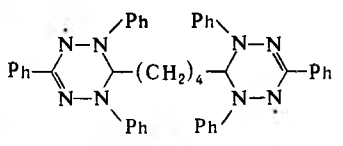
Лит. Скулачев В П, Трансформация энергии в биомембранах, М 1972, Клотц И, Энергетика биохимических реакций, пер с англ, М, 1970, Певзнер Л, Основы биоэнергетики, пер с англ, М, 1977, Рэкер Э, Биоэнергетические механизмы, пер с англ, М, 1979, Николс Д, Биоэнергетика, пер с англ, М, 1985

В Н Скулачев

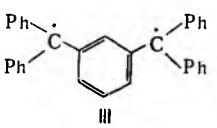
БИРАДИКА́ЛЫ, частицы с двумя пространственно разделенными неспаренными электронами. Многие Б. обладают



I



II



III

высокой реакц. способностью и являются промежут. продуктами орг. р-ций. Нек-рые Б., напр. нитроксил (ф-ла I), вердазил (II), углеводород Шленка (III), стабильны и м. б. выделены в индивидуальном состоянии. По хим. св-вам и способам образования Б. близки к *радикалам свободным* с одним неспаренным электроном.

Лит Пармон В Н, Кокорин А И, Жидомиров Г М, Стабильные бирадикалы, М, 1980

БИСФЕНОЛ А, то же, что *2,2-Ди(4-гидроксифенил)пропан*.

БИТУМИНО́ЗНЫЕ ПЕСКИ́, горючее полезное ископаемое, орг. часть к-рого представляет собой прир. битум. По содержанию битума делятся на богатые, или интенсивные (более 10% по массе битума), средние (5–10%) и тощие (до 5%). Битумы Б. п. подразделяют на неск. типов: мальты (вязкие жидкости, плотн. 0,86–1,03 г/см^3, динамич. вязкость $\geqslant 10$ Па·с); асфальты (твердые легкоплавкие в-ва, плотн. 1,03–1,10 г/см^3, т. пл. < 100 °С); асфальтиты (твердые в-ва, плотн. 1,05–1,20 г/см^3, т. пл. 100–300 °С); кериты (твердые неплавкие в-ва, плотн. 1,7–2,0 г/см^3). Содержание смолисто-асфальтеновых в-в в битумах этих типов составляет (%) соотв. 35–60, 60–75, 75–90 и более 90. В битумах Б. п. обнаружено свыше 25 хим. элементов.

Битум из песков, добытых карьерным или шахтным методом, извлекают горячей флотацией водными р-рами гидроксидов, карбонатов или силикатов щелочных металлов, а также экстракцией орг. р-рителями (низкокипящие ароматич., парафиновые, нафтеновые углеводороды, бензин, керосин, спирты, альдегиды и др.). Битум из песков Атабаски (Канада) имеет след. св-ва: плотн. 0,97 г/см^3, кинематич. вязкость $3 \cdot 10^{-3}$ м^2/с (40 °С); содержание S – 3,80%, N – 0,6%, Fe – 0,044%, V – 0,02%, Ni – 0,006%; зольность – 0,7%; содержание фракций, выкипающих в пределах 195–345 °С, – 13%, выше 345 °С – 87%.

Извлеченные битумы и сами Б. п. используют при стр-ве дорог и разл. сооружений. В результате комплексной переработки битума, первой стадией к-рой является коксование, получают кокс, H_2, углеводороды C_1–C_4, синтетич. жидкое топливо, смазочные масла, серу и ванадий. Так, из 1 м^3 песков Атабаски извлекают 159 л битума, из к-рого коксованием вырабатывают 135 л жидкого топлива, 15,6 м^3 газа, 15 кг кокса и 5,9 кг серы. Минер. часть Б. п. – строит. материал.

Мировые запасы битумов в Б. п. составляют ок. 300 млрд. т, добыча – 28,8 тыс. т/сут (1982).

Лит. Природные битумы СССР (закономерности формирования и размещения), Л, 1981, Нефтебитуминозные породы Перспективы использования (Материалы Всесоюзного совещания по комплексной переработке и использованию нефтебитуминозных пород), А-А., 1982

А Н Садыков

БИ́ТУМНЫЕ ЛА́КИ, растворы пленкообразователей на основе нефтяных битумов или кам.-уг. пеков. Для получения лаков применяют битумы, содержащие 40–48% асфальтенов (мол. м. до 200 000), карбенов и карбоидов (см. *Битумы нефтяные*), 15–18% смол (мол. м. 600–1000), 34–50% минер масел (мол. м. 350–500) Р-рителями пленкообразователей в Б. л. служат скипидар, уайт-спирит, нефтяные или кам.-уг. сольвенты, ксилол. Помимо битумов (пеков) и

р-рителей в состав лаков входят модифицирующие компоненты – льняное, тунговое или минер. масло, эпоксидиые или феноло-формальд. смолы, полиуретаны, прир. смолы (канифоль, ее производные, копалы), хлоропреновый каучук. Содержание битумов в лаке не превышает обычно 50%. В состав мастик и шпатлевок на основе Б. л. входят наполнители (асбест, слюда, диатомит) и пигменты (сажа, свинцовый сурик).

Получение лаков, модифицированных растит. маслами, включает след. операции: сплавление битума с маслом при 270–280 °С в *присут. сиккатива* (*напр., нафтената Co, Mn* или Pb), растворение охлажденного сплава, введение в р-р дополнит. кол-ва масла и, при необходимости, др. добавок, разбавление лака до рабочей вязкости и его фильтрование. Смешивание нек-рых модифицирующих компонентов с битумами возможно и при обычной т-ре. В эпоксидно-пековые лаки вводят перед их нанесением отвердитель аминного типа.

На защищаемую пов-сть Б. л. наносят пневматич. распылением, окунанием, обливанием и др. методами (см. *Лакокрасочные покрытия*). Нанесенный слой сушат при т-рах от комнатной до 200 °С в зависимости от состава лака. Образуемые Б. л. покрытия водо- и кислотостойки, обладают хорошей адгезией к подложке, высокими антикоррозионными и электроизоляционными св-вами. Мех. и защитные св-ва покрытий тем лучше, чем больше в битумах асфальтенов и ароматич. компонентов в маслах и чем выше мол. масса смол. Недостатки покрытий – низкие атмосферостойкость и устойчивость к действию моторных топлив и орг. р-рителей, малая износостойкость.

Несмотря на широкое развитие произ-ва лакокрасочных материалов на основе синтетич. пленкообразователей, Б. л. не утратили своего значения, что обусловлено доступностью и дешевизной исходного сырья и широкими возможностями его модифицирования. Используют как сами Б. л., так и пигментированные материалы на их основе в электротехнике (напр., для пропитки обмоток и окраски деталей электродвигателей), для защиты от коррозии подземных и подводных сооружений, строит. закладных деталей, скобяных изделий.

Лит.: Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Кочнова З. А., Химия и технология пленкообразующих веществ, М., 1981, с. 407–410. *Б. Р. Лившиц.*

БИТУ́МНЫЕ МАТЕРИА́ЛЫ, материалы на основе прир. асфальтов или нефтяных битумов. Содержат заполнители (щебень, песок, тальк, зола, молотая резина и др.), полимерные модифицирующие добавки (натуральный, хлоропреновый, бутадиен-стирольный каучуки, атактич. полипропилен, бутадиен-стирольные термоэластопласты), а также спец. добавки – антистатики, пластификаторы, разжижители, эмульгаторы и др. Широкое распространение Б. м. обусловлено их гидрофобностью, высокой радиационной стойкостью, легкостью переработки, а также доступностью нефтяных битумов. Ниже рассмотрены осн. типы Б. м.

Рулонные кровельные и гидроизоляционные материалы (рубероид, пергамин, изол, фольгоизол, гидроизол, стеклорубероид и др.) – важнейшие Б. м. Обычно их основа – картон, алюминиевая фольга, разл. волокна. При 160–180 °С основу совмещают с разл. битумными пропиточными и покровными композициями. Рубероид изготовляют пропиткой кровельного картона полутвердыми битумами с послед. покрытием его с обеих сторон слоем тугоплавкого твердого битума и защитной посыпкой минер. порошками (асбест, тальк и т. п.). Технич. показатели рубероида: масса 1 м^2 – 250–420 г; т-ра размягчения пропиточной композиции 40 °С (метод кольца и шара), покровной битумной композиции 85–90 °С; содержание минер. заполнителя в покровной композиции 10–20% от ее массы; прочность при растяжении полоски шириной 50 мм – 180–340 Па; миним. время, в течение к-рого рубероид остается водонепроницаемым при давлении воды 1500 ГПа, – 10 мин. Рубероид применяется для устройства кровель жилых и пром. зданий. Объем произ-ва рубероида в СССР ок. 2 млрд. м^2/год. Рулонные Б. м. без основы изготовляют формованием в шприцмашинах и на каландрах в виде непрерывных профилей или листов.

Асфальтобетоны и асфальтополимербетоны – уплотненная трамбованием смесь битума с сухими ингредиентами (щебень, песок, минер. порошок, полимерная добавка), к-рую приготовляют при 110–160 °С. Различают три типа асфальтобетона: горячий, содержащий твердый битум, укладываемый и уплотняемый при т-ре не ниже 120 °С; теплый – с полутвердым битумом и т-рой уплотнения 40–80 °С; холодный – с жидким битумом, уплотняемый при т-ре окружающего воздуха, но не ниже 10 °С. Все типы асфальтобетона обладают способностью сохранять при увлажнении сцепление с шинами автомобилей. Их применяют для создания покрытий автомобильных дорог и аэродромов, противофильтрационных экранов при стр-ве плотин, каналов, хранилищ хвостов флотации.

Приклеивающие и герметизирующие мастики делят на два типа: горячие, к-рые состоят из битумов с добавкой заполнителей (асбест, тальк и др.) и используются в нагретом состоянии; холодные, получаемые растворением битумов в орг. р-рителях (см. *Битумные лаки*). Применяют мастики для наклеивания рулонных Б. м. на различные пов-сти (деревянная опалубка, железобетонные плиты, кирпичная стена), склеивания рулоиных материалов при создании многослойных покрытий, для антикоррозионного покрытия хим. аппаратуры, уплотнения и обмазки трубопроводов и др.

Битумные эмульсии – дисперсия битумов в воде. Их приготовляют смешением ингредиентов в скоростных механич. и ультразвуковых диспергаторах с добавлением эмульгаторов (щелочей, мыла и др.) и каучуковых латексов в кач-ве связующих. Для анионных эмульсий pH составляет 7–10, для катионных – 2–4. Эмульсии применяют в кач-ве вяжущих материалов при стр-ве и ремонте дорог.

Лит.: Грудников И. Б., Современная технология производства окисленных битумов, М., 1980; Битумные материалы. Асфальты, смолы, пеки, пер. с англ., М., 1974; Стабников Н. В., Асфальтополимербетонные облицовки сверхвысоких гидротехнических сооружений, Л., 1980; Завражин Н. Н., Кровельные работы, 2 изд., М., 1984; Конструкции крыш с рулонными и мастичными кровлями, пер. с чеш., М., 1984. *В. Н. Бородин.*

БИТУ́МЫ (от лат. bitumen – горная смола), твердые или смолоподобные продукты, представляющие собой смесь углеводородов и их азотистых, кислородных, сернистых и металлсодержащих производных. Б. не раств. в воде, полностью или частично раств. в бензоле, $CHCl_3$, CS_2 и др. орг. р-рителях; плотность 0,95–1,50 г/см^3.

Природные Б. – составная часть горючих ископаемых. К ним относят естественные производные нефти, образующиеся при нарушении консервации ее залежей в результате хим. и биохим. окисления, напр. *асфальты*, кериты, мальты, озокериты и др. Добычу проводят гл. обр. карьерным или шахтным способом (см., напр., *Битуминозные пески*).

Искусственные (технические) Б. – остаточные продукты переработки нефти, каменного угля и сланцев. По составу сходны с прир. Б. О св-вах и методах получения см., напр., *Битумы нефтяные, Битумы твердых горючих ископаемых.*

Мировые запасы прир. Б. (без СССР) составляют ок. 580 млрд. т, добыча – ок. 115 млн. т (1981). О применении Б. см. *Битумные лаки, Битумные материалы.*

БИТУ́МЫ НЕФТЯНЫЕ искусственные, остаточные продукты переработки нефти, имеющие твердую или вязкую консистенцию и состоящие из углеводородов и гетероатомных (кислородных, сернистых, азотистых, металлсодержащих) соед. В состав Б. н. входят следующие группы в-в, различающиеся по р-римости: 1) *асфальтены* (наиб. высокомол. соед. нефти), к-рые раств. в хлороформе, сероуглероде, не раств. в спирте, эфире, ацетоне; 2) асфальтогеновые к-ты – кислые смолистые в-ва, р-римые в спирте, хлороформе, плохо р-римые в бензине; 3) нейтральные смолы, р-римые в нефтяных маслах, бензоле, эфире, хлороформе и уплотняющиеся при нагревании и кислотной обработке в асфальтены; 4) нефтяные масла; 5) карбены – высо-

комол. в-ва, образующиеся вследствие уплотнения асфальтенов в присут. серы; раств. в пиридине, CS^2; 6) карбоиды – в-ва, не раств. в орг. р-рителях. Асфальтены обусловливают твердость и высокую т-ру размягчения битума, смолы – его эластичность и цементирующие св-ва, масла – морозостойкость.

Б. н. – дисперсные системы, в к-рых дисперсионной средой являются масла и смолы, а дисперсной фазой – асфальтены. В зависимости от степени агрегирования и пептизации Б. н. образуют разл. мицеллярные системы – золи, золи-гели, гели.

В пром-сти Б. н. получают: глубоким отгоном масляных фракций из гудрона (остаточные битумы); окислением кислородом воздуха гудронов, крекинг-остатков или экстрактов от селективной очистки масел и их смесей (окисленные битумы). Остаточные Б. н. – мягкие легкоплавкие продукты, окисленные – эластичные и термостабильные. Битумы, получаемые окислением крекинг-остатков, содержат большое кол-во карбенов и карбоидов, к-рые нарушают однородность Б. н. и ухудшают их цементирующие св-ва. Пром-сть вырабатывает полутвердые, твердые и жидкие Б. н. (табл.).

СВОЙСТВА НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ

Показатель	Полутвердые	Твердые	Жидкие*
Т. размягч., °С	25–50	60–90	—
Пенетрация** (25°С), мм	4–20	0–5	—
Растяжимость (25°С), см	40–60	1–5	60
Т. всп., °С	180–200	> 230	65–120

* Фракционный состав жидких битумов: 10% перегоняется до 225°С, не более 50% – до 360°С ** Глубина проникания иглы в слои битума за 5 с под нагрузкой 100 г.

О применении Б. н. см. в ст. *Битумные материалы.*

Лит. Сергиенко С. Р., Высокомолекулярные соединения нефти 2 изд., М., 1964; Гун Р. Б., Нефтяные битумы, М., 1973; Грудников И. Б., Современная технология производства окисленных битумов, М., 1980 *П. Н. Галич*

БИТУМЫ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ, смесь орг. в-в, содержащихся в торфе, углях и способных растворяться в низкокипящих слабополярных орг. р-рителях при т-ре кипения последних.

Содержание битумов (Б.) в торфе колеблется от 5,6 до 28,5%. При обработке торфа разл. р-рителями выход Б. составляет (%): эфиром – 3,5, бензином – 5,0, бензолом – 8,0, дихлорэтаном – 10,5, смесью этанола с бензолом (1 : 1) – 12. Б. торфа – порошки или маслянистые твердые в-ва желтого, коричневого или черного цвета. Содержат 65–75% С и 9–12% Н, их т. каплепад. 55–75°С, кислотное число 20–60. Орг. масса Б. торфа состоит из восковых (50–80%), смоляных к-т, углеводородов и смол. Восковые к-ты имеют т. пл. 77–90°С, кислотные числа 116–160, мол. м. 340–380. Содержание масел в Б. – 14–22%.

В бурых углях кол-во Б. изменяется в широких пределах (10–20%); макс. выход достигается при обработке землистых бурых углей спирто-бензольной смесью (1 : 1). Буроугольные Б. – твердые маслянистые в-ва коричневого цвета; элементный состав: 77–80% С, 9–12% Н; т. каплепад. 90–92°С, кислотное число 35–36. Содержание восков в Б. землистых бурых углей достигает 70–80%, в Б. других видов – 29–30%; содержание смол соотв. 20–30 и 70–71%. Воски содержат 80% С, 13% Н, 0,6% О; т. пл. 80°С, кислотное число 23.

Выход Б. при обработке каменных углей спирто-бензольной смесью (1 : 1) составляет 0,5–4,0%. Такие Б. – твердые смолистые в-ва темного цвета; содержат 82–87% С и 7–10% Н; кислотное число 40.

Практич. ценность представляют Б. торфов и бурых углей, в осн. их восковая часть, называемая горным воском (монтан-воском). См. также *Воски.*

Лит. Аронов С. Г., Нестеренко Л. Л., Химия твердых горючих ископаемых, Хар., 1960. *С. Г. Аронов.*

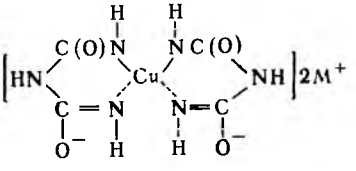
БИУРЕТ $(H_2NCO)_2NH$, мол. м. 103,13; бесцв. кристаллы; т. пл. 192,5–193°С (с разл.); раств. в воде (1,3% при 15°С, 31,1% при 100°С), спирте, плохо – в эфире. Гигроскопичен. Амфотерен. При нагревании до 160°С разлагается на циануровую к-ту и NH_3, при более высокой т-ре образует меламин. Кислый и щелочной гидролиз приводит к мочевине, циановой и циануровой к-там, гуанидину, NH_3 и CO_2. Спирты разлагают Б. с образованием аллофанатов $H_2NCONHCOOR$ и NH_3. Альдегиды и кетоны конденсируются с ним, напр.: $(H_2NCO)_2NH + 2CH_2O \rightarrow (HOCH_2NHCO)_2NH$. С гидразином Б. образует уразол, с циановой к-той и мочевиной – циануровую к-ту. С р-рами солей Cu(II) в присут. щелочей дает *биуретовую реакцию.*

Получают Б. разложением мочевины:

$$2H_2NCONH_2 \xrightarrow{150-170^\circ C} (H_2NCO)_2NH + NH_3$$

В смеси с мочевиной Б. используют как вспенивающий агент в произ-ве губчатой резины.

БИУРЕТОВАЯ РЕАКЦИЯ, цветная р-ция на биурет, к-рую осуществляют, прибавляя к щелочному р-ру последнего разб. водный р-р соли Cu^{2+} (обычно $CuSO_4$). При этом р-р окрашивается в интенсивный фиолетовый цвет благодаря образованию комплексного соед. (ф-ла I, M^+ – катион щелочного металла). В р-цию, подобную биуретовой, вступают многие в-ва, содержащие в молекуле не менее двух амидных группировок, аминогидроксиэтиленовую группу $—CH(NH_2)CH(OH)—$, амиды и имиды аминокислот и некрые др. соединения. Продукты р-ции в этом случае имеют фиолетовую или синюю окраску. В условиях Б. р. белки дают фиолетовую окраску, что использовалось для их качеств. и количеств. анализа.



I

Лит. Каррер П., Курс органической химии, пер. с нем., 2 изд., Л., 1962; Kurzer F., «Chem. Revs.», 1956, v. 56, № 1, p. 181–87 *П. Д. Решетов*

БИФЕНИЛ (фенилбензол, дифенил) $C_6H_5C_6H_5$, мол. м. 154,20; бесцв. кристаллы; т. пл. 70,5°С, т. кип. 254–255°С; d_4^{25} 1,156, жидкого – 0,970 (100°С), 0,889 (200°С), 0,751 (350°С), n_D^{77} 1,5873; $t_{крит}$ 526,7°С, $p_{крит}$ 40,5 кПа; η $0{,}98 \cdot 10^{-6}$ $м^2/с$ (100°С), $0{,}24 \cdot 10^{-6}$ $м^2/с$ (300°С); давление пара (кПа): 0,246 (200°С), 2,387 (300°С), 5,398 (350°С); C_p^0 2,89 кДж/(кг·К) при 260°С; ε 2,53 (75°С); $\Delta H_{пл}^0$ 18,6 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 48,5 кДж/моль, $\Delta H_{сгор}^0$ – 6258,18 кДж/моль, $\Delta H_{обр}^0$ – 102,78 кДж/моль; S_{298}^0 206,15 кДж/(моль·К); легко раств. в спирте, эфире, бензоле и многих др. орг. р-рителях, не раств. в воде.

Молекула Б. обладает своб. вращением вокруг центральной связи; бензольные кольца копланарны в кристаллах, но наклонены друг к другу в р-рах; μ 0 Кл·м (жидкий Б.), $3{,}2 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (р-р в хлорбензоле).

Б. – типичный ароматич. углеводород; неск. менее активен, чем бензол. При сульфировании 94%-ной H_2SO_4 в присут. BF_3 превращается в дифенил-4,4′-дисульфокислоту, при нитровании HNO_3 в уксусной к-те – в 2- и 4-нитродифенил, при хлорировании в присут. $SbCl_5$ – в 2- и 4-хлордифенил и 4,4′-дихлордифенил. Хромовой к-той в уксусной к-те Б. окисляется в бензойную к-ту.

Б. содержится в антраценовой фракции кам.-уг. смолы, в тяжелой смоле пиролиза углеводородов в произ-ве этилена. В пром-сти его получают дегидрированием бензола при 700–800°С в присут. катализатора (напр., PbO_2, Ni или Fe) или без него; выделяют дистилляцией. Выход Б. 70%, одно-

временно образующегося терфенила – 18%. Б (чистота 96%) можно выделить из смол, получаемых при гидродеалкилировании алкилбензолов в произ-ве этилена (в кол-ве 0,01 т Б. на 1 т этилена). Лабораторный способ: кипячение бромбензола со смесью CuCl и металлич. Mg в эфире (выход ок. 40%).

Б.– промежут. продукт в произ-ве красителей; применяют как слабый фунгицид для пропитки бумаги, используемой при упаковке цитрусовых, в произ-ве негорючих трансформаторных масел, красителей. Смесь 26,5% Б. и 73,5% дифенилового эфира – высокотемпературный носитель (даутерм); смесь Б. с терфенилом – охлаждающая жидкость в ядерных реакторах (*по зарубежным данным*). Гидроксидифенилы – антисептики при выделке кож.

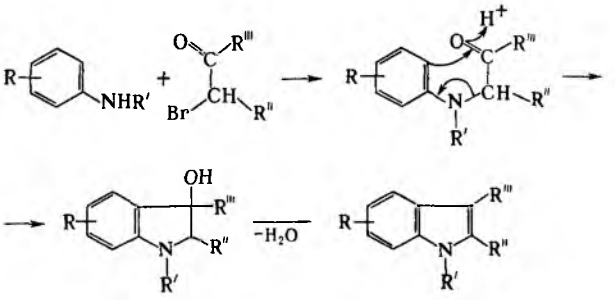
Б. имеет т. воспл. 113 °С, т. самовоспл. 566 °С; КПВ пылевоздушной смеси 0,6–5,8%. Пыль Б. раздражает слизистые оболочки глаз и дыхат. путей; ПДК 1 мг/м^3.

Б. открыт в 1862 Р. Фиттигом при р-ции бромбензола с металлич. Na.

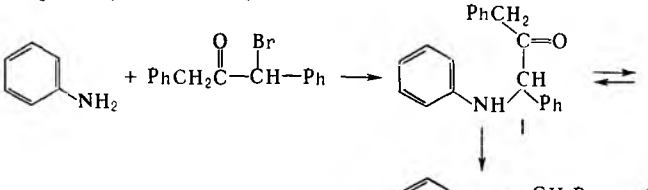
Лит Клар Э, Полициклические углеводороды, пер. с англ, т 2, М, 1971, с 43-46, Ullmans Encyklopadie, Bd 14, Weinheim, 1977, S 682–83

Н Н Артамонова

БИ́ШЛЕРА РЕА́КЦИЯ (Бишлера – Мёлау р-ция), получение замещенных индолов взаимод. α-галоген- или α-гидроксикетонов с ариламинами с послед. циклизацией образующихся α-ариламинокетонов в присут. кислотного катализатора, напр.:



где R = CH_3, C_2H_5, OCH_3; R′ = H, Alk; R″, R‴ = Alk, Ph, $C_6H_4CH_3$-*n*, $C_6H_4OCH_3$-*n*. Процесс осуществляют при т-ре ок. 150 °С. Катализаторы – HCl или к-ты Льюиса. В случаях, когда R″ не равно R‴, как правило, образуется смесь двух изомерных индолов. Это происходит из-за изомеризации промежуточно образующегося α-ариламинокетона (см. ф-лу I), быстро протекающей под действием к-т и при нагревании, напр.:

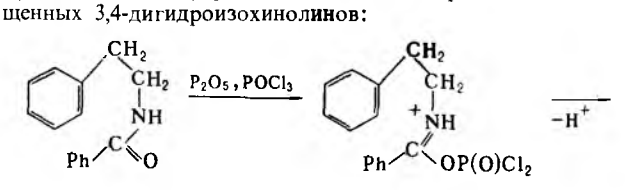


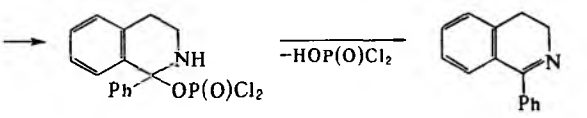
Р-ция открыта Р. Мёлау в 1881, позднее подробно изучалась А. Бишлером.

Лит Пакетт Л, Основы современной химии гетероциклических соединений, М, 1971, с 147–48, *Общая органическая химия, пер с англ*, т 8, М, 1985, с 550, Sundberg R, The chemistry of indoles, N Y, 1970, p 164–71, Galons H [e o] «J of Heterocyclic Chem», 1981, v 18, № 3, p 561–63

Г Л Мищенко

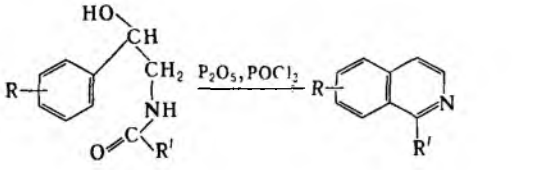
БИ́ШЛЕРА – НАПИРА́ЛЬСКОГО РЕА́КЦИЯ, циклодегидратация N-ацил-β-фенилэтиламинов с образованием замещенных 3,4-дигидроизохинолинов:





Процесс проводят в инертном безводном р-рителе, как правило, при нагр до т-ры кипения. В кач-ве дегидратирующих агентов обычно используют $POCl_3$, P_2O_5, их смесь или PCl_5, реже – $AlCl_3$, $ZnCl_2$ и др. Электроноакцепторные группы в ароматич. цикле и заместители в боковой цепи препятствуют р-ции. Побочные процессы – окисление 3,4-дигидроизохинолинов и их диспропорционирование с образованием изохинолинов и тетрагидроизохинолинов.

При циклодегидратации N-ацил-β-гидрокси-β-фенилэтиламинов образуются замещенные изохинолины (Пикте–Гамса р-ция):



Б – Н. р применяется гл. обр. для синтеза изохинолинов, к-рые образуются при дегидрировании 3,4-дигидроизохинолинов.

Р-ция открыта А. Бишлером и В. Напиральским в 1893.

Лит Уэли В, Говиндачарн Т, в сб Органические реакции, пер с англ, сб 6, М, 1953, с 98–176, Общая органическая химия, пер с англ, т 8, М, 1985, с 257–58, Dominguez E, Lete E, «Heterocycles», 1983, v 20, № 7, p 1247 54

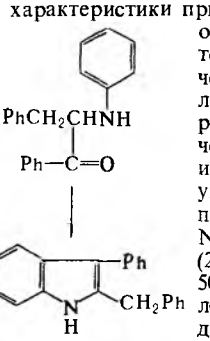
Г Л Мищенко

БЛАГОРО́ДНЫЕ ГА́ЗЫ (инертные газы, редкие газы), хим. элементы VIII гр. периодич. системы: *гелий* (He), *неон* (Ne), *аргон* (Ar), *криптон* (Kr), *ксенон* (Xe), *радон* (Rn). В природе образуются в результате разл ядерных процессов. Воздух содержит $5{,}24\cdot10^{-4}$% по объему He, $1{,}82\cdot10^{-3}$% Ne, 0,934% Ar, $1{,}14\cdot10^{-4}$% Kr, $8{,}6\cdot10^{-6}$% Xe, $6\cdot10^{-20}$% Rn. Космос более богат Б. г., чем атмосфера Земли. Б. г. содержатся также в прир. газах и нек-рых минералах.

Атомы Б. г. имеют полностью заполненные внеш. электронные оболочки (s^2 для He и s^2p^6 для всех остальных), что обусловливает их низкую реакционную способность.

Б г.– одноатомные газы без цвета и запаха (нек-рые их характеристики приведены в таблице; см. также статьи об отдельных представителях). Они относительно трудно сжижаются, но тем легче, чем больше их атомная масса. Кристаллизуются в кубич. гранецентрированной решетке; пространств. группа $Fm3m$. Значения C_p^0 не зависят от т-ры до 6000 К и выше. Б. г. адсорбируются на активном угле и цеолитах при низких т-рах; энтальпия адсорбции на угле (кДж/моль) Ne 4,72 (91 К), Ar 16,43 (168 К), Kr 22,24 (223 К), Xe 36,53 (248 К), He 2,26 (ниже 50 К). Это св-во используется для разделения Б г. и их очистки. Б. г.– хорошие диэлектрики (ρ 10^{18}–10^{20} Ом·см) Они диамагнитны. Степень сжимаемости для He и Ne больше 1, для Ar, Kr, Xe – меньше 1 (273 К; 0,1–30 МПа) Относительно хорошо раств. в воде (р-римость быстро возрастает от He к Rn), лучше – во многих орг. р-рителях (бензин, толуол, спирт, бензол и др.). Жидкий He – единств в-во, затвердевающее только под давлением выше 2,5 МПа. Он обладает уникальным свойством – образует квантовую жидкость, т.е. жидкость, в которой в макроскопическом объеме проявляются квантовые свойства составляющих ее атомов.

Б г (кроме He) образуют неустойчивые соед включения (клатраты) с водой и орг р-рителями. Степень заполнения атомами Б. г. полостей кристаллич решеток соответствую-



ХАРАКТЕРИСТИКА БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

Показатель	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Ат н.	2	10	18	36	54	86
Ат м	4,0026	20,179	39,948	83,80	131,29	222
Степени окисления	—	—	—	+ 2	+ 2, + 4, + 6, + 8	+ 2, + 4, + 6, + 8
Ван-дер-ваальсов радиус, нм	0,122	0,160	0,192	0,198	0,218	0,214
Ковалентный радиус, нм	0,04–0,06	0,070	0,095	0,110	0 130	0,14–0,15
Энергия ионизации, кДж/моль· $X^0 \rightarrow X^+$	2372,32	2080,66	1520,57	1350,75	1170,35	1037,07
$X^+ \rightarrow X^{2+}$	5250,49	3963,52	2665,83	2351,30	2050,26	—
Т-ра тройной точки, К	3,15(^{3}He)	24,66	83,81	115,78	161,36	—
Т кип, К	4,215(^{4}He)	27,07	87,29	119,80	165,05	—

щих соединений определяет состав образующегося клатрата, напр. Ar·4У, Kr·5,6У, Xe·3У (У = C_6H_5OH). Получены гидраты типа X·5,75H_2O, У·2X·17H_2O, где X–атом Б. г. (кроме He), У–CH_3COCH_3, $CHCl_3$, CH_3COOH, CCl_4 и др. С фенолом и гидрохиноном выше 313 К образуются клатраты, близкие по составу к X·3У [X = Ar, Kr, Xe; У = $= C_6H_4(OH)_2$]. Разработан метод получения клатратов при невысоких давлениях газа–изоморфное соосаждение Б. г. с его аналогами в кристаллохим. отношении–H_2S, HBr, CO_2, HCl, SO_2, CH_4. Таким путем получены X·6H_2O (X = Ne, Ar, Rn), X·2$C_6H_5CH_3$ (X = Xe, Rn), Rn·3ClC_6H_4OH и др. Различная способность Б. г. к образованию клатратов м. б. использована для их разделения и выделения из смесей.

К соед. включения относятся также т. наз. криптонаты, образующиеся при бомбардировке ряда твердых в-в (металлов, стекол, каучуков, пластиков, белков и др.) ионизованными атомами Б. г. при высоких т-рах и давлениях; атомы Б. г. диффундируют в твердое в-во на глубину 10^2–10^3 нм.

Способность Б. г. к образованию хим. соед. понижается от Xe к Ar (самым активным должен быть Rn, однако из-за высокой радиоактивности его св-ва изучены мало; известны лишь фториды). Наиб. число соед. получено для Xe (фториды, хлориды, оксиды, оксофториды, фосфаты, перхлораты, фторсульфонаты, ксенаты, перксенаты и др.). В присут. катализаторов (к-т Льюиса) Xe энергично взаимод. уже при нормальных условиях с F_2. Криптон реагирует только с элементарным фтором при низких т-рах. Различная реакционная способность Б. г. по отношению к F_2 и нек-рым фторсодержащим окислителям м. б. использована для их разделения, утилизации радиоактивных изотопов и очистки. Напр., Xe с SbO_2F_6 взаимод. с образованием твердого нелетучего соед. $XeF_2 \cdot 2SbF_5$, а Kr такого в-ва не образует. Аналогичную р-цию с Rn предложено использовать для очистки атмосферы урановых рудников. Газы Rn и Xe окисляются также с помощью K_2 [NiF_6], Cs_2 [CoF_6], K_3[CuF_6] и др. Для улавливания радиоактивных изотопов благородных газов, в основном ^{133}Xe и ^{85}Kr–продуктов деления U в ядерных реакторах, наряду с наиб. эффективными методами криогенной дистилляции и адсорбции на активном угле перспективны также избирательное поглощение хладонами, диффузионные методы, образование клатратов и других химических соединений.

Б. г. образуют эксимеры под действием пучка электронов, УФ-излучения или электрич. разряда на их смеси с галогенами, O_2, фторсодержащими соед. Молекулы эксимеров существуют только в электронно-возбужденном состоянии. Переход из возбужденного состояния в несвязанное сопровождается когерентным излучением в широкой области спектра (100–600 нм), что используется для генерации лазерного излучения. Лазерное действие получено для KrF* (248 нм), Kr_2F* (420 нм), XeCl* (308 нм), KrCl* (222 нм) и др.

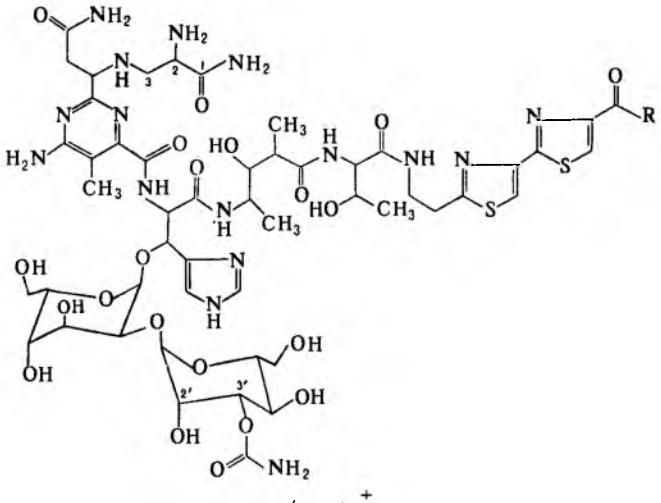
Б. г. (кроме He) получают как побочные продукты при произ-ве N_2 и O_2 из воздуха. Гелий выделяют из подземных гелионосных газов. Используют Б. г. в кач-ве инертной среды в металлургии, атомной и ракетной технике, в произ-ве полупроводниковых материалов и др., как наполнитель в электронике, электротехнике и др., рабочее в-во в лазерной технике.

При повышенных давлениях Б. т. оказывают вредное действие на нервную систему (усиливающееся с увеличением атомной массы элемента), к-рое быстро проходит при вдыхании чистого воздуха.

Лит Фастовский В Г, Ровинский А Е, Петровский Ю В, Инертные газы, 2 изд, М, 1972, Нейдинг А Б, Соколов В Б, «Успехи химии», 1974, т 43, № 12, с 2146–94, Легасов В А, «Вестник АН СССР», 1976, в 12, с 3–16, Елецкий А В, «Успехи физических наук», 1978, т 125, в 2, с 279–314, Смирнов Б М, «Успехи физических наук», 1983, т 139, в 1, с 53–81, Bartlett N, Sladky F O, The chemistry of krypton, xenon and radon, в кн · Comprehensive inorganic chemistry, v 1, Oxf–[a o], 1973 *В Б Соколов*

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ (драгоценные металлы): *золото, серебро, платина* и металлы платиновой группы (*иридий, осмий, палладий, родий, рутений*), получившие свое название гл. обр. благодаря высокой хим. стойкости и красивому, внеш. виду в изделиях.

БЛЕОМИЦИНЫ, противоопухолевые антибиотики, представляющие собой серосодержащие гликопептиды (см. ф-лу). Различают Б. подгрупп А и В. Для последних характерно наличие в R гуанидиновой группировки.



A_2: R = —$NH(CH_2)_3\overset{+}{S}(CH_3)_2$

A_5: R = —$NH(CH_2)_3NH(CH_2)_4NH_2$

B_2: R = —$NH(CH_2)_4NHC(=NH)NH_2$

B_4: R = —$NH(CH_2)_4NHC(=NH)NH(CH_2)_4NHC(=NH)NH_2$

Б. выделяют из культуральной жидкости Streptomyces verticillus сорбцией на карбоксилсодержащей ионообменной смоле с послед. элюированием водным р-ром к-ты. В образующейся смеси Б. преобладают блеомицины A_2, A_5, B_2 и B_4. Их разделяют на хроматографич. колонке с карбоксиметилцеллюлозой или карбоксисефадексом в условиях градиента концентрации $HCOONH_4$ и CH_3COONH_4. Свыше 600 аналогов прир. Б. получены микробиол. биосинтезом либо конденсацией с разл. аминами блеомициновой к-ты (в ф-ле R = OH) или дезамидоблеомицинов, в молекулах к-рых в положении 1 вместо группы NH_2 находится группа OH. Блеомициновую к-ту получают из B_2 ферментативным

гидролизом с помощью ацилагматин-амидогидролазы или из A_2 по схеме:

$$R'CONH(CH_2)_3\overset{+}{S}(CH_3)_2 \xrightarrow{I^-} R'CONH(CH_2)_3SCH_3 \xrightarrow{BrCN}$$

$$\rightarrow R'COO(CH_2)_3\overset{+}{N}H_3\overset{-}{Br} \xrightarrow{C_6H_5COCl}$$

$$\rightarrow R'COO(CH_2)_3NHCOC_6H_5 \xrightarrow{OH^-} R'COOH$$

Дезамидоблеомицины получают ферментативным гидролизом соответствующих антибиотиков с помощью блеомицин-гидролазы.

Б.– гидрофильные основания. Их соли (сульфаты, гидрохлориды) – бесцв. аморфные в-ва; легко раств. в воде, ДМСО, плохо – в метаноле, практически не раств. в др. спиртах, ацетоне, хлороформе, диэтиловом эфире. В УФ-спектре их водных р-ров $\lambda_{макс}$ 290 нм, ε_λ 16 500.

Б. образуют хелаты с Cu(II), Zn(II), Fe(II, III), Co(II, III), Ni(II) и др. металлами. Эти соед. разлагаются ЭДТА и H_2S. В водно-этанольном р-ре в присут. триэтиламина при pH 10 Б. обратимо переходят в изоблеомицины в результате миграции карбамоильной группы в положение 2′ маннозы. В этих же условиях Б., связанные в комплекс с Cu, превращаются в эпиблеомицины, в к-рых изменена конфигурация асимметрич. атома С (*S*) → (*R*), связанного с пиримидиновым ядром. В щелочных р-рах отщепляется карбамоильная группа и образуются декарбамоилблеомицины.

Б. обладают антимикробным и цитостатич. действием. Они связываются с ДНК путем интеркаляции остатка дитиазоламинокислоты и вызывают разрывы ее нитей.

Б. применяют при лечении рака плоскоклеточного происхождения. Избирательность действия объясняется низким содержанием в опухолевых клетках инактивирующего фермента блеомицин-гидролазы. При длит. применении Б. могут вызывать фиброз легких. Клинич. препараты блеоцин и бленоксаи, выпускаемые за рубежом, представляют собой смесь A_2 (60–70%) и B_2 (30–40%); в СССР производится блеомицетин, содержащий A_5. Из полусинтетич. производных применяют пепломицин [в ф-ле R = —$NH(CH_2)_3NHCH(CH_3)C_6H_5$], имеющий относительно низкую легочную токсичность.

Лит. Fundamental and clinical studies of bleomycin, ed by S K Carter [a o], Baltimore – [a o], 1976, Bleomycin current status and new developments, ed. by S K Carter [a o], N Y, 1978, Sarto S. [a. o], «J Antibiotics», 1983, v 36, № 1, p 92–95

Н Н Ломакина

БЛОКСОПОЛИМЕ́РЫ, состоят из линейных макромолекул, содержащих чередующиеся блоки полимеров разл. состава или строения, соединенные между собой хим. связями. Строение макромолекул м.б. представлено, напр., схемами: $(A)_n-(B)_m$; $(A)_n-(B)_m-(A)_l-(B)_k$; $(A)_n-(B)_m-(C)_l$; $(A)_n-X-(B)_m-X-(A)_l$, где A, B, C – мономерные звенья; *n*, *m*, *l*, *k* – число этих звеньев в блоке; X – фрагмент молекулы бифункционального низкомол. в-ва (сшивающего агента). Частный случай Б. – стереоблоксополимеры, содержащие в макромолекуле блоки одинакового состава, но разл. пространств. структуры. Число мономерных звеньев в блоке д.б. достаточным для проявления в нем всей совокупности св-в данного полимера. Если блоки состоят из несовместимых полимеров, то Б. приобретают микрогетерогенную структуру и в них сочетаются св-ва полимеров, образующих отдельные блоки. На этом основан один из эффективных путей хим. модифицирования полимеров. Способы синтеза Б.: 1) взаимод. мономера с макромолекулярным инициатором – полимером, содержащим одну или две активные группы, способные вызывать полимеризацию [при этом получают Б. строения $(A)_n-(B)_m$ или $(B)_m-(A)_n-(B)_m$, если при синтезе Б. первого типа активный центр генерируется на конце блока $(B)_m$ с образованием «живущих» цепей (см. *Анионная полимеризация*), то м.б. получены сополимеры с заданным порядком чередования блоков]; 2) взаимод. между собой двух или большего числа полимеров или олигомеров, содержащих концевые функц. группы; 3) рекомбинация макрорадикалов, образующих разл. блоки. В большинстве случаев получают системы, содержащие не только Б., но и гомополимеры (исходные или образовавшиеся при блоксополимеризации), к-рые на практике от Б. обычно не отделяют.

К числу Б., имеющих важное пром. значение, относятся *термоэластопласты*, макромолекулы к-рых состоят из блоков термопластов (полистирол, полиэтилен, полипропилен) и гибких блоков эластомеров (полибутадиен, полиизопрен, статистич. сополимеры бутадиена со стиролом или этилена с пропиленом). Б., образуемые полимерами, резко различающимися по р-римости (напр., полиэтиленоксид – полипропиленоксид), используют для получения неионогенных ПАВ. Гидрофилизация волокнообразующих полимеров, напр. полиэтилентерефталата, введением в их макромолекулы гидрофильных блоков, напр. полиэтиленоксидных,– один из способов повышения восприимчивости полимеров к красителям.

Лит. Баттерд Г., Трегер Д., Свойства привитых и блок-сополимеров, пер. с англ., Л, 1970; Ношей А, Мак-Грат Дж., Блок-сополимеры, пер с англ., М, 1980

В П Шибаев

БЛО́ЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗА́ЦИЯ (полимеризация в массе, полимеризация в блоке), способ синтеза полимеров, при к-ром полимеризуются жидкие неразбавленные мономеры. Помимо мономера и возбудителя (инициатора, катализатора) реакционная система иногда содержит регуляторы мол. массы полимера, стабилизаторы, наполнители и др. компоненты. Механизм Б. п. может быть радикальным, ионным или координационно-ионным. В конце процесса реакционная система м.б. гомогенной (расплав полимера, его р-р в мономере) или гетерогенной, в к-рой полимер образует отдельную жидкую или твердую фазу. Обычно в результате Б. п. получают продукты, макромолекулы к-рых имеют линейное или разветвленное строение. Особый случай – Б. п. многофункциональных мономеров или олигомеров, приводящая к образованию трехмерных *сетчатых полимеров*.

Преимущества Б. п. перед др. способами полимеризации: 1) более высокая степень чистоты получаемых полимеров, обусловленная отсутствием примесей, привносимых р-рителями или диспергирующими агентами; 2) упрощение операций, связанных с обработкой полимера, в частности исключение стадии его сушки; 3) большие потенциальные возможности интенсификации процесса (благодаря высокой концентрации мономера процесс м. б. осуществлен при наиб. т-рах и концентрациях возбудителя); 4) возможность использования в большинстве случаев непрерывных режимов полимеризации. Осн. недостаток процесса – трудность регулирования температурного режима из-за резкого роста вязкости среды при высоких степенях превращения мономера (вязкость мономеров составляет обычно 5–10 мПа·с, р-ров и расплавов полимеров – до 10^3-10^5 Па·с). Вследствие этого затрудняется тепло- и массообмен, а следовательно, и регулирование св-в (в частности, ММР) полимера.

В пром-сти Б. п. осуществляют обычно в вертикальных или горизонтальных аппаратах, оснащенных устройствами для перемешивания высоковязких сред – лопастными, ленточными, дисковыми, шнековыми. Для эффективного отвода теплоты полимеризации применяют разл. технол. приемы, напр. полимеризуют в тонком слое мономера, разбавляют среду холодным мономером, ведут процесс в неизотермич. (напр., адиабатическом) режиме. Для расчета параметров процесса и его аппаратурного оформления применяют разл. эмпирич. зависимости, а также методы мат. моделирования с использованием ЭВМ.

Б. п. – пром. метод получения полиэтилена высокого давления, полистирольных пластиков (в т. ч. АБС-пластика), полиметилметакрилата, поли-ε-капроамида, полиформальдегида, полипропилена.

Лит. Энциклопедия полимеров, т 2, М, 1974, с 893–901; Гладышев Г П, Попов В А, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, М, 1974, Будтов В П., Консетов В В., Тепломассоперенос в полимеризационных процессах, Л., 1983

С.А. Вольфсон

БОБРО́ВАЯ СТРУЯ (каструм), секрет, выделяемый из особых желез речных бобров; плотная бурая масса, обладающая мускусным запахом с дегтярным оттенком. Осн.

компоненты – ацетофенон, бензиловый спирт, бензойная к-та, борнеол, *п*-этилфенол, *о*-крезол, гваякол. Спиртовой экстракт Б. с. – душистое в-во и фиксатор запаха в парфюмерии; применяется также как антиспазматич. и успокаивающее ср-во в медицине. *Л. А. Хейфиц.*

БОЙЛЯ – МАРИОТТА ЗАКОН при постоянной т-ре объем V данной массы газа обратно пропорционален его давлению p, то есть $pV = C = \text{const}$. Постоянная C пропорциональна числу молей газа и его абс. т-ре. Для реальных газов, у к-рых нельзя пренебрегать взаимод. молекул, постоянная C зависит от давления.

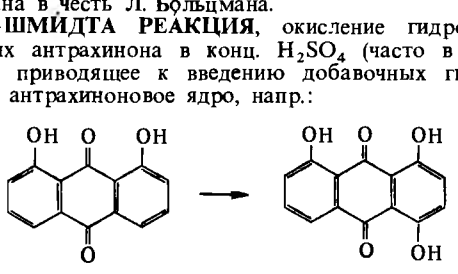
Закон установлен независимо Р. Бойлем (1662) и Э. Мариоттом (1676).

БОЛОТНЫЙ ГАЗ, см. *Метан*.

БОЛЬЦМАНА ПОСТОЯННАЯ, фундаментальная физ. постоянная, равная отношеиию газовой постоянной R к постояиной Авогадро N_A; обозначается k. Б.п. $k = R/N_A = 1{,}380662(44)\cdot 10^{-23}$ Дж/К. Входит, в частности, в выражение для средней энергии теплового движения молекул газа; связывает энтропию системы с ее термодинамич. вероятностью (см. *Второе начало термодинамики*).

Названа в честь Л. Больцмана.

БОНА – ШМИДТА РЕАКЦИЯ, окисление гидроксипроизводных антрахинона в конц. H_2SO_4 (часто в присут. H_3BO_3), приводящее к введению добавочных гидроксигрупп в антрахиноновое ядро, напр.:



Окислителями служат олеум, MnO_2, PbO_2, H_2SO_4 и др., катализаторами – Hg или Se (часто достаточно уже тех кол-в Se, к-рые имеются в техн. H_2SO_4). Обычно для осуществления Б.–Ш. р. достаточна т-ра не выше 60°С, но в конц. H_2SO_4 в отсутствие др. окислителей требуется нагревание до 200–300°С.

Гидроксиантрахиионы заданного строения получаются благодаря ацилированию гидроксигрупп с помощью SO_3 и (или) H_3BO_3. Образующиеся эфирные группировки пассивируют ароматич. кольцо антрахинона, вследствие чего окисление останавливается на требуемой стадии или направляется гл. обр. в незамещенный цикл. Для омыления эфиров и гидролиза сульфокислот (р-ция иногда сопровождается сульфированием в ядро) процесс обычно завершают нагреванием в 70–80%-ной H_2SO_4. При использовании MnO_2 могут получаться гидроксилсодержащие антрадихиноны, к-рые при восстановлении сернистым ангидридом превращаются в полигидроксиантрахиноны.

Механизм Б.–Ш. р. не выяснен. С помощью этой р-ции получают, напр., 1,2,4-тригидроксиантрахинон – промежут. продукт в синтезе аминоантрахиноновых красителей.

Р-ция открыта Р. Боном в 1889 и независимо от него Р. Шмидтом в 1891.

Лит.: Эфрос Л. С., Горелик М. В., Химия и технология промежуточных продуктов, Л., 1980, с. 510–11. *Е. М. Рохлин.*

БОР (от позднелат. borax – бура; лат. Borum) B, хим. элемент III гр. периодич. системы, ат. н. 5, ат. м. 10,811. Прир. Б. состоит из двух стабильных изотопов – ^{10}B (19,57%) и ^{11}B (80,43%). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов ^{10}B $3\cdot 10^{-25}$ м^2, ^{11}B $4\cdot 10^{-32}$ м^2. Конфигурация внеш. электронной оболочки $2s^22p$; степень окисления +3, редко +2; энергия ионизации при последоват. переходе от B^0 к B^{5+} соотв. 8,29811, 25,156, 37,92, 259,30 и 340,13 эВ; атомный радиус 0,097 нм, ковалентный 0,088 нм, металлический 0,091 нм, ионный B^{3+} 0,025 нм (координац. число 4).

Содержание Б. в земной коре $5\cdot 10^{-3}$% по массе, в воде океанов – 4,6 мг/л. В природе в своб. виде не встречается. Важнейшие минералы – бура $Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$, кернит $Na_2B_4O_7\cdot 4H_2O$. На земной пов-сти Б. мигрирует и концентрируется в рассолах озер и морей. Главные осадочные боратные месторождения находятся в СССР, США, ГДР. Мировые запасы Б. ок. 100 млн. т.

Свойства. Б. – бесцв., серое или красное кристаллическое либо темное аморфное в-во. Известно более 10 аллотропных модификаций Б., св-ва важнейших приведены в таблице. Образование той или иной модификации и их взаимные переходы определяются т-рой, при к-рой получают Б.: при 600–800°С образуется аморфный продукт (плотн. 2,35 г/см^3; ΔH^0 перехода аморфный $\rightleftarrows$ β-ромбоэдрич. модификация 5,02 кДж/моль), до 1000°С – α-ромбоэдрич. модификация (красные кристаллы), до 1200°С – β-ромбоэдрическая (наиб. устойчивая форма), до 1500°С – тетрагональные модификации. Расплав обычно кристаллизуется в β-ромбоэдрич. модификацию, в к-рую переходят и все остальные формы выше 1500°С. В интервале 1000–1500°С можно одновременно получить смесь разл. модификаций. Кристаллич. решетки всех модификаций Б. построены из икосаэдров B_{12} – полиэдрич. электронодефицитных структур, содержащих наряду с двухэлектронными двухцентровыми хим. связями B—B многоцеитровые двухэлектронные связи.

Ниже приводятся св-ва β-ромбоэдрич. Б.: т. пл. 2074°С, т. кип. 3658°С; C_p^0 11,09 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 50,2 кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ 560 кДж/моль (0 К), $\Delta H^0_{исп}$ 512 кДж/моль; S^0_{298} 5,90 Дж/(моль·К) [для газа 153,2 Дж/(моль·К)]; ур-ние температурной зависимости давления пара $\lg p$(атм) $= 7{,}239 - 28{,}840/T$ (1781–2152 К); температуриый коэф. линейного расширения $(4{,}8–7{,}0)\cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$ (293–1300 К); теплопроводность при 300 К $2{,}6\cdot 10^{-3}$ Вт/(м·К); дебаевская т-ра 1220 К; ρ $(0{,}7–4{,}0)\cdot 10^9$ МОм·м (88 К), 10^5 МОм·м (200 К), 0,05 МОм·м (500 К). Б. – полупроводник *р*-типа; ширина запрещенной зоны по данным электрич. и оптич. измерений соотв. 1,42 и 1,53 эВ; дырочная проводимость $55\cdot 10^4$, электронная 10^4 м^2/(В·с); постоянная Холла $7\cdot 10^{-3}$ м^3/Кл (298 К); концентрация собств. носителей тока $5\cdot 10^{14}$ (433 К) и $9\cdot 10^{19}$ м$^{-3}$ (1073 К). Б. диамагнитен, магн. восприимчивость $-0{,}78\cdot 10^{-9}$ (298 К). Для монокристаллов показатель преломления 3,44 (при длине волны $\lambda =$ = 0,45 мкм), коэф. поглощения 10^{-2} м$^{-1}$ (при $\lambda =$ = 1,3–3,8 мкм).

По твердости Б. занимает второе (после алмаза) место среди всех в-в: твердость по Моосу 9,3, по Виккерсу 274,4 ГПа, по Кнупу 2460; микротвердость 30,4 ГПа. Модуль Юнга 282,2 ГПа (для борного волокна 411,6 ГПа); $\sigma_{изг}$ 147 МПа (293 К), 882 МПа (1273 К) (для борного волокна 13,7 ГПа при 1330–1890 К); линейный коэф. сжимаемости $1{,}8\cdot 10^{-7}$ (303 К), объемный $3\cdot 10^{-7}$ (293 К). Б. очень хрупок, в пластич. состояние переходит выше 2000°С.

Химически Б. довольно инертен (особенно кристаллический). К-ты, не являющиеся окислителями, с Б. не реагируют, конц. HNO_3 и царская водка окисляют его до *борной кислоты* H_3BO_3. При сплавлении со щелочами на воздухе либо при взаимод. с расплавл. Na_2O_2 или смесью KNO_3 и Na_2CO_3 Б. образует бораты. С H_2 он непосредственно не взаимод., *бороводороды* получают косвенным путем. Выше 1200°С Б. реагирует с N_2 (а также с NH_3), давая *бора нитрид* BN. В р-циях с F_2 (ок. 20°С), с Cl_2 (ок. 400°С), с Br_2 (ок. 600°С), с I_2 (ок. 700°С) образует тригалогениды $BHal_3$ (см. *Бора трифторид*, *Бора трихлорид*) – бесцв. дымящие на воздухе летучие соед., к-рые легко гидролизуются водой, склонны к образованию комплексных соед. типа $H[BHal_4]$. Для трибромида BBr_3 т. пл. −46°С, т. кип. 89,8°С; плотн. 2,65 г/см^3. Для триодида BI_3 т. пл. 49,8°С, т. кип. 210°С (с разл.); плотн. 3,3 г/см^3. Известны также иизшие галогениды B_2Hal_4, B_4Hal_4, B_8Hal_8, содержащие в молекуле связи B—B. Выше 500°С Б. реагирует с газообразными HF и HCl с выделением H_2.

С серой ок. 600°С, а также в атмосфере H_2S или CS_2 при 930°С Б. образует сульфид B_2S_3 (т. пл. 310°С; плотн. 1,55 г/см^3), с Se выше 700°С – селенид B_2Se_3, с P и As выше 900°С – соотв. фосфиды (BP, B_5P) и арсениды (BAs, B_6As), отличающиеся высокой хим. и термич. стойкостью.

ХАРАКТЕРИСТИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ БОРА

Показатель	Ромбоэдрические				Тетрагональные	
	в ромбоэдрич. установке		в гексагон. установке			
	α	β	α	β	α	β
Параметры решетки:						
a, нм	0,506	1,014	0,491	1,094	0,875	1,012
c, нм	—	—	1,257	2,381	0,506	1,414
α	58,06°	65,28°	—	—	—	—
Число формульных единиц в ячейке	12	105	36	324	50	192
Пространств. группа	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	—	—	$P4_2/nnm$	$P4_122$
Межатомное расстояние B—B, нм	0,177	0,165–0,183	0,177	0,165–0,183	0,175–0,185	—
Плотн., г/см³	2,45–2,46	2,31–2,35	—	—	2,36–2,37	2,36–2,37

BP и BAs (т. пл. выше 2000 °C) – высокотемпературные полупроводники.

При взаимод. Б. (или B_2O_3) с C выше 2000 °C получают *бора карбиды* $B_{12}C_3$ и $B_{13}C_2$, с Si выше 1000 °C – силициды B_6Si (т. разл. 1864 °C), B_4Si (т. разл. 1345 °C), B_3Si и $B_{12}Si$ – кристаллич. в-ва, не разлагаемые водой и р-рами щелочей и к-т; применяются как огнеупоры и материалы регулирующих и защитных устройств ядерных реакторов. С большинством металлов при высоких т-рах Б. образует *бориды*.

Получение. Буру и кернит разлагают H_2SO_4 при 100 °C, нерастворимый остаток отфильтровывают. Фильтрат охлаждают до 15 °C, при этом выпадают кристаллы H_3BO_3; к-ту обезвоживают ок. 235 °C с образованием B_2O_3. Аморфный Б. получают восстановлением B_2O_3 магнием, Na, Ca, Zn, K или Fe, кристаллический – восстановлением галогенидов Б. (в осн. BCl_3 или BF_3) водородом или разложением галогенидов и гидридов Б. (в осн. B_2H_6) при 1000–1500 °C. Б. получают также электролизом расплава $Na[BF_4]$ или $K[BF_4]$ (образуются при взаимод. соотв. NaOH или KOH либо солей Na или K с $H[BF_4]$), чистый кристаллический (менее 0,05% примесей) – разложением BBr_3 на танталовой или вольфрамовой нити ок. 1300 °C в присут. H_2 или разложением B_2H_6 и BI_3 при 700–1000 °C. Высокой степени чистоты (10^{-3}–10^{-4}% примесей) достигают зонной плавкой или вытягиванием монокристаллов из расплава.

Определение. Осн. метод выделения Б. из смеси – отгонка в виде борнометилового эфира $B(OCH_3)_3$ из кислых р-ров. Эфир гидролизуют до H_3BO_3, к-рую титруют щелочью в присут. маннита. Гравиметрически Б. определяют в виде $Ca(BO_2)_2$, образующегося при взаимод. $B(OCH_3)_3$ с $Ca(OH)_2$, флуориметрически – по фиолетово-синему окрашиванию с хинализарином или диаминоантраруфином, а также при помощи куркумина. Качественно Б. обнаруживают по буро-красному окрашиванию куркумовой бумаги или по зеленому окрашиванию пламени при сгорании $B(OCH_3)_3$.

Применение. Б. – компонент коррозионностойких и жаропрочных сплавов, напр. ферробора – сплава Fe с B (10–20%). Небольшая добавка Б. ($1–3\cdot10^{-3}$%) значительно повышает мех. св-ва стали, сплавов цветных металлов и обусловливает мелкозернистость их структуры. Б. насыщают пов-сть стальных изделий (борирование) с целью улучшения их коррозионных и мех. св-в. Его используют в кач-ве упрочнителя композиционных материалов (в виде волокон), как полупроводник для изготовления терморезисторов, счетчиков тепловых нейтронов, преобразователей тепловой энергии в электрическую. Б. и его сплавы применяют также как нейтронопоглощающие материалы для изготовления регулирующих стержней ядерных реакторов. Мировое произ-во Б. (без СССР) в виде соединений 2,4 млн. т (1980). Ок. 50% получаемых искусственных и прир. соед. Б. используют в произ-ве стекла, ок. 30% – при получении моющих ср-в, ок. 4–5% – для произ-ва эмалей, глазурей, гербицидов, металлургич. флюсов.

Б. был открыт в 1808 Ж. Гей-Люссаком и Л. Тенаром и независимо от них – Г. Дэви.

Лит.: Бор, его соединения и сплавы, под ред. Г.В. Самсонова, К., 1960; Немодрук А.А., Каралова З.К., Аналитическая химия бора $_5B^{10,811}$, М., 1964; Цагарейшвили Г.В., Тавадзе Ф.Н., Полупроводниковый бор, М., 1978.

Н.Т. Кузнецов.

БО́РА КАРБИ́ДЫ. Бор образует ряд карбидов. Надежно установлены составы двух из них – B_4C (или $B_{12}C_3$) и $B_{13}C_2$.

Карбид B_4C – черные кристаллы с ромбоэдрич. решеткой ($a = 0{,}5598$ нм, $c = 1{,}2120$ нм, $z = 3$, пространств. группа $R\bar{3}m$); разлагается выше 2450 °C; плотн. 2,52 г/см³; C_p^0 53,09 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 105 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 62 кДж/моль; S^0_{298} 27,11 Дж/(моль·К); давление пара над твердым в-вом 0,091 Па (300 К), 8,2 Па (2522 К); теплопроводность 121,4 Вт/(м·К) при 300 К и 62,8 Вт/(м·К) при 970 К; температурный коэф. линейного расширения $4{,}5\cdot10^{-6}$ K^{-1} (300–1100 К); микротвердость 49,1 ГПа; модуль упругости 450 ГПа; ρ 0,001–0,1 Ом·м (~20 °C). Полупроводник *p*-типа; ширина запрещенной зоны 1,64 эВ (выше 1870 К). Ниже 1,28 К переходит в сверхпроводящее состояние. Для B_4C характерна область гомогенности в пределах составов B_4C–$B_{6,5}C$.

Карбид B_4C – одно из наиб. устойчивых соединений. Окисляется на воздухе выше 600 °C. Не раств. в воде и минеральных к-тах и их смесях, разлагается кипящими р-рами щелочей. Не взаимод. с S, P и N_2 до ~1250 °C, реагирует с Cl_2 ок. 1000 °C с образованием BCl_3 и C. Получают B_4C гл. обр. восстановлением B_2O_3 углеродом (сажей) при 1900–2150 °C. Он также образуется по перитектич. р-ции в системе бор—углерод. Компактные изделия из Б.к. получают горячим прессованием (2000–2450 °C, 20–35 МПа).

Применяют B_4C для изготовления абразивных и шлифовальных материалов, в кач-ве полупроводников или диэлектриков; он содержится в наплавочных составах для повышения стойкости металлич. пов-стей к мех. воздействию. Карбид, обогащенный изотопом ^{10}B, – поглотитель нейтронов в ядерных реакторах.

Карбид $B_{13}C_2$ – черные кристаллы с ромбоэдрич. решеткой ($a = 0{,}5630$ нм, $c = 1{,}2190$ нм, $z = 3$, пространств. группа $R\bar{3}m$); т. пл. 2460 °C; плотн. 2,46 г/см³; температурный коэф. линейного расширения $5{,}5\cdot10^{-6}$ K^{-1} (300–1100 К); микротвердость 55,9 ГПа. Полупроводник *n*-типа.

Лит.: Косолапова Т.Я., Карбиды, М., 1968; Boron and refractory borides, ed. by V.I. Matkovich, v. 1, B.–N.Y., 1977, p. 310–30.

А.Н. Пилянкевич.

БО́РА НИТРИ́Д BN. При обычных условиях устойчива графитоподобная α-модификация: т. пл. ок. 3000 °C; C_p^0 19,71 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 81 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 250,5 кДж/моль; S^0_{298} 14,81 Дж/(моль·К); давление пара над твердым BN при 2000 К 5 Па; теплопроводность в направлении осей *a* и *c* соотв. 2 и 200 Вт/(м·К); ρ ок. 10^5 Ом·м; полупроводник (см. также табл.). При высоких давлениях α-BN переходит в β-BN (см. рис.) и метастабильный γ-BN, к-рые по твердости близки к алмазу.

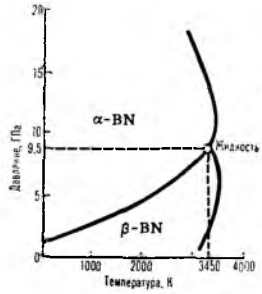


Диаграмма состояния нитрида бора.

Б.н. устойчив в атмосфере O_2 до ~700 °C, разлагается горячими р-рами щелочей с выделением NH_3 (особенно реакционноспособен α-BN). При комнатной т-ре с HF образует $NH_4[BF_4]$, с F_2 – BF_3 и N_2. Получают α-BN гл. обр. взаимод. B_2O_2 с NH_3 ок. 2000 °C в присут. восстановителя (обычно угля), а также плазмохим. методом (аморфный B подают в струю азотной плазмы при 5000–6100 К) или пиролизом смеси летучих соед. бора и азота при 1300–2300 К. Модификация β-BN образуется из α-BN выше 1350 °C и давлениях выше 5 ГПа в при-

СВОЙСТВА НИТРИДА БОРА

Показатель	Кристаллич модификации		
	α	β	γ
Цвет	Белый	Черный	Серый
Кристаллич решетка	Гексагон	Кубич (типа сфалерита)	Гексагон (типа вюрцита)
Параметры решетки, нм			
a	0,2504	0,3615	0,2550
c	0,6661	—	0,4230
Число формульных единиц в ячейке	2	4	2
Пространств группа	$P6_3/mmc$	$F\bar{4}3m$	$P6_3mc$
Плотн, г/см³	2,29	3,45	3,40
Температурный коэф линейного расшнрения, K^{-1}			
по оси *a*	$2,9\ 10^{-6}$	$2,8\ 10^{-6}$	$2\ 7\ 10^{-6}$
по оси *c*	$40,5\ 10^{-6}$	—	$3,7\ 10^{-6}$
Ширина запрещенной зоны, эВ	3,7	6–7	2,1
Т-ра Дебая, К			
по оси *a*	2000	1720	1460
по оси *c*	410	—	1460
ε	4,15	7 1	—
Микротвердость, ГПа	0 1 0 7	60 98	49 57
Модуль Юнга, ГПа	34 87	840	790

сут. щелочных или щел-зем. металлов или их нитридов, а также без них при более высоких давлениях (6–13 ГПа). Модификацию γ-BN получают из α-BN, гл. обр. с помощью ударного сжатия при давлениях выше 13 ГПа. Б н. α-BN служит для изготовления высокоогнеупорных материалов, термостойкого волокна, как сухая смазка в подшипниках, полупроводник или диэлектрик; нитрид, обогащенный изотопом ^{10}B, – поглотитель нейтронов в ядерных реакторах; β- и γ-BN – сверхтвердые абразивные материалы.

Лит Самсонов Г В, Неметаллические нитриды, М, 1969, Курдюмов А В, Пилянкевич А Н, Фазовые превращения в углероде и нитриде бора, К, 1979 *А Н Пилянкевич, А В Курдюмов*

БО́РА ОКСИ́ДЫ. Сескви оксид (или просто оксид) B_2O_3 – бесцв. стеклообразное или кристаллич. в-во горьковатого вкуса. Диэлектрик. Стеклообразный (плотн 1,812 г/см³; $\Delta H^0_{обр}$ – 1254,9 кДж/моль) имеет слоистую структуру с расстоянием между слоями 0,185 нм; атомы В расположены внутри равносторонних треугольников BO_3; длина связи В—О 0,145 нм; плавится в интервале 325–450 °С; обладает высокой твердостью (ок. 4 по Моосу); получают нагреванием на воздухе В до 700 °С или обезвоживанием H_3BO_3 при ~235 °С. Кристаллич. B_2O_3 получают осторожным отщеплением воды от α-HBO_2; при обычных условиях существует модификация с гексагон. решеткой (a = 0,433 нм, c = 0,832 нм, z = 3, пространств. группа $Ccm2_1$; плотн. 2,46 г/см³), к-рая при 400 °С и 2200 МПа переходит в моноклинную. Т. пл. 450 °С, т. кип. 2250 °С; C^0_p 62,76 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 24,56 кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ 433 кДж/моль (0 К), $\Delta H^0_{обр}$ – 1273,5 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ – 1178 кДж/моль, ΔH^0 перехода кристаллич. → стеклообразный 18,6 кДж/моль; S^0_{298} 53,97 Дж/(моль К). Оксид B_2O_3 термически стоек; не восстанавливается углем даже при 1000 °С. В присут. угля при нагревании с галогенами образует галогениды, с N_2 – нитрид, энергично взаимод. с водой, давая H_3BO_3. Расплавл. B_2O_3 растворяет оксиды мн. металлов. B_2O_3 – промежут. продукт в произ-ве В; он входит в состав спец. стекол, керамики, эмали.

В газовой фазе при высокой т-ре существует монооксид BO; $\Delta H^0_{обр}$ 9,9 кДж/моль, энергия диссоциации 879 кДж/моль. При нагревании B_2O_3 с В при 1000 °С в парах обнаружены линейные молекулы диоксида дибора O=B—B=O; прочность связи B—B превышает 418 кДж/моль; $\Delta H^0_{обр}$ – 461,7 кДж/моль; при охлаждении паров диспропорционирует с образованием B_2O_3 и В, при быстром охлаждении до 300 °С м. б. получен аморфный и весьма реакционноспособный полимерный оксид $(B_2O_2)_x$. При взаимод. В с B_2O_3 под давлением ок. 6000 МПа при 1500 °С образуется кристаллич. гемиоксид B_2O со слоистой структурой типа графита; $\Delta H^0_{обр}$ для газа 271,8 кДж/моль. Известны также BO_2 ($\Delta H^0_{обр}$ для газа – 324,1 кДж/моль), B_6O и др оксиды В

Лит см при статьях *Бор, Борные кислоты* *Г Н Кононова*

БО́РА ТРИФТОРИ́Д BF_3, бесцв. газ с удушливым запахом, дымящий во влажном воздухе. Молекула плоская, длина связи B—F 0,1295 нм, угол FBF 120°, энергия диссоциации 1920 кДж/моль. Т. пл – 128,36 °С, т. кип. – 100,3 °С; плотн. 0,00307 г/см³ (20 °С), твердого – 1,87 г/см³ (– 130 °С); $t_{крит}$ – 12,3 °С, $p_{крит}$ $49,8 \cdot 10^5$ Па, C^0_p 50,5 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 4,62 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 17,1 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 1119 кДж/моль; S^0_{298} 254,3 Дж/(моль·К), ур-ния температурных зависимостей плотности жидкого BF_3 и давления пара над жидким BF_3: d(кг/м³) = 1699 – 4,45(t + 125) (– 124,3 ≤ t ≤ 102,4 °С); $\lg p$(Па) = 10,1785 – 1174,4/T + 1,75 lg T – 0,013350T (145,9 ≤ ≤ T ≤ 170,3 К).

Б. т. раств. в воде (332,1 г в 100 г H_2O при 0 °С, 772 МПа, с частичным гидролизом), водных р-рах HF (с образованием $H[BF_4]$), многих орг. р-рителях. Образует неустойчивые выше 20 °С моногидрат (т. пл. 10,18 °С) и дигидрат (т. пл. 6,36 °С).

Б. т. – сильная к-та Льюиса. Образует аддукты со спиртами, эфирами, альдегидами, кетонами, орг. основаниями, неорг. и орг. к-тами. Получают взаимод. В или его соед. с F_2, а также по р-циям:

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + 6CaF_2 + 8H_2SO_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow 4BF_3 + 2NaHSO_4 + 6CaSO_4 + 17H_2O;$$

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + 12HF \rightarrow Na_2O(BF_3)_4 + 16H_2O$$

$$Na_2O(BF_3)_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow 4BF_3 + 2NaHSO_4 + H_2O$$

Вместо $Na_2B_4O_7$ м. б. использован $CaBO_4$. Применяют как катализатор многих орг. р-ций, в кач-ве наполнителя в счетчиках нейтронов.

Б т. токсичен, ПДК 1 мг/м³.

Эфират $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ – бесцв. жидкость; т. пл. – 60,4 °С, т. кип. 125 °С (с разл.), d^{25}_4 1,125, n^{20}_D 1,348; $\Delta H^0_{исп}$ 54,39 кДж/моль (298 К), $\Delta H^0_{обр}$ жидкого – 352,8 кДж/моль (298 К). Гидролизуется водой.

Анизолят $C_6H_5OCH_3 \cdot BF_3$ – бесцв. жидкость; т. пл. 2 °С; d^{25}_4 1,207. Разлагается ок. 25 °С. Гидролизуется водой; раств. в анизоле. Применяют как рабочее тело при разделении изотопов В.

Лит Топчиев А В, Завгородний С В, Паушкин Я М, Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии, М, 1956, Greenwood N. N, The chemistry of boron, Oxf, 1975 (Pergamon texts in inorganic chemistry, v 8). *Э Г Раков, С Г Катальников*

БО́РА ТРИХЛОРИ́Д BCl_3, бесцв. газ, дымящий во влажном воздухе; т пл. – 107,3 °С, т. кип. 12,6 °С, плотн. 1,343 г/см³ (11 °С), $t_{крит}$ 178,8 °С; ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$ (мм рт. ст.) = $2115T^{-1}$ – – 7,04 lg T + 27,56 (186–285,5 К); C^0_p 62,65 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{исп}$ 23,86 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 404,5 кДж/моль; S^0_{298} 289,35 Дж/(моль·К). Молекула плоская, длина связи B—Cl 1,73 нм. Б. т. раств. в CCl_4, $CHCl_3$, $TiCl_4$, $SiCl_4$. Гидролизуется водой до H_3BO_3; восстанавливается H_2 при ~800 °С до В, при 450 °С в присут. катализатора (Cu—Al) – до B_2H_6. Фтор полностью вытесняет хлор из молекулы BCl_3, при взаимод. BCl_3 с бромидами или иодидами В при ~20 °С довольно быстро образуются смешанные галогениды. BCl_3 – к-та Льюиса, образует аддукты с эфирами, аминами, хлоридами др. элементов, нек-рыми гидридами и др. Спирты реагируют с BCl_3 с образованием эфиров – боратов $B(OR)_3$.

Получают BCl_3: *хлорированием* В, *его сплавов* (напр, ферробора) при ~1000 °С или раскаленной смеси B_2O_3 (или $Na_2B_4O_7$) с углем; взаимод. $AlCl_3$ с BF_3 или $K[BF_4]$. Используют BCl_3 для получения В высокой чистоты, B_2H_6, боорг. и др. соед. В, как катализатор катионной полимеризации, реагент для удаления нитридов, карбидов и оксидов из расплавов Al, Mg, Zn, Cu.

При действии электрич. разряда на BCl_3 получены низшие хлориды – B_2Cl_4, B_4Cl_4 и B_8Cl_8.

Лит.: Фурман А. А., Неорганические хлориды, М., 1980, с. 128–42.

Е. Е. Виноградов.

БОРАЗО́Л (боразин, триборинтриимид), мол. м. 80,05; бесцв. жидкость. Б. иногда наз. неорг. бензолом. Т. пл. -57 °С, т. кип. 55 °С; $t_{крит}$ 252 °С; плотн. 0,81 г/см^3 (55 °С), 1,0 г/см^3 (-57 °С); $\Delta H^0_{обр}$ -548 кДж/моль (газа $-518{,}74$ кДж/моль); n_D^{20} 1,3821; γ $2{,}424\cdot10^{-4}$ Н/см (7 °С), $3{,}11\cdot10^{-4}$ Н/см (-57 °С). Ур-ния температурной зависимости давления пара: $\lg p$(мм рт. ст.) $= -1565/T + 7{,}6616$ (258–293 К); $\lg p$(мм рт. ст.) $= 1538/T + 7{,}5668$ (293–323 К). Б. раств. в воде (с медленным разложением до H_2, NH_3 и H_3BO_3), многих орг. р-рителях. Устойчив в течение неск. месяцев в отсутствие влаги, при длительном хранении разлагается (иногда со взрывом). Разложение ускоряется под действием света и в присут. примесей. При пиролизе Б. ок. 300 °С образуется BN.

При комнатной т-ре Б. не окисляется действием O_2, в электрич. разряде в смеси с O_2 взрывается. Ниже 0 °С дает аддукты с водой, спиртами, галогеноводородами и Br_2 состава 1 : 3, с Cl_2 и Br_2 – состава 1 : 2. В присут. катализатора гидрируется с разрушением цикла и образованием NH_3 и полимеров. С бензолом в присут. $AlCl_3$ дает В-трифенилборазол. Атомы Н у бора способны замещаться без разрушения цикла. Так, при действии BCl_3 или BBr_3 на Б. при повышенной т-ре образуются В-тригалогенборазолы $B_3N_3H_3Hal_3$ – твердые устойчивые соед.; они м. б. также получены по р-ции:

$$3BHal_3 + 3NH_4Hal \rightarrow B_3N_3H_3Hal_3 + 9HHal$$

Атомы Н, связанные с азотом, не способны к р-циям замещения.

При действии на Б. ND_3, DCl и DCN замещаются на дейтерий атомы Н, связанные с азотом, а при действии D_2, $Na[BD_4]$ или B_2D_6 – атомы Н, связанные с бором.

Наиб. удобный метод синтеза Б.:

$$4B_3N_3H_3Cl_3 + 3Na[BH_4] \xrightarrow{\text{Эфир}} 4B_3N_3H_6 + 3NaCl + 3BCl_3$$

Его выделяют также из смеси продуктов р-ции B_2H_6 с NH_3 ($3B_2H_6 + 6NH_3 \xrightarrow{180-190\,^\circ C} 2B_3N_3H_6 + 12H_2$), а также получают взаимод. борогидридов щелочных металлов с NH_4Cl, напр.:

$$3Li(BH_4) + 3NH_4Cl \xrightarrow{220\,^\circ C} B_3N_3H_6 + 3LiCl + 9H_2$$

N-Алкил- и N-арилборазолы синтезируют, напр., по р-циям:

$$3BX_3 + 3RNH_2 \rightarrow B_3N_3X_3R_3 + 6HX$$

$$3Li[BH_4] + 3RNH_3Cl \rightarrow B_3N_3H_3R_3 + 3LiCl + 6H_2,$$

где X – галоген, алкил, R – алкил, арил. Орг. производные $B_3N_3R_3R'_3$, где R и R′ – алкил, арил, получают след. способами:

$$3R'B(NHR)_2 \xrightarrow{\text{Пиролиз}} B_3N_3R_3R'_3 + 3RNH_2$$

$$B_3N_3Cl_3R_3 + 3R'MgX \rightarrow B_3N_3R_3R'_3 + 3MgXCl$$

$$B_3N_3H_3R_3 + 3LiR' \rightarrow B_3N_3R_3R'_3 + 3LiH$$

Качественно Б. обнаруживают спектральными методами. Количественно его определяют путем гидролитич. разложения с послед. определением H_3BO_3 и NH_3.

Б. используют для получения BN, его орг. производные – для синтеза термостойких полимеров. Напр., при пиролизе N-трифенилборазола образуется полимер состава $[-(C_6H_5)_3N_3B_3H-]_{23}$, в к-ром боразольные циклы связаны через атомы бора. Известны полимеры на основе алкил- или арилпроизводных Б., содержащие в молекуле алкиленовые, силоксановые, карборановые и др. фрагменты, напр. $[-(CH_3)_3N_3B_3(CH_2)_6-]_{14}$, устойчивые при 400–600 °С.

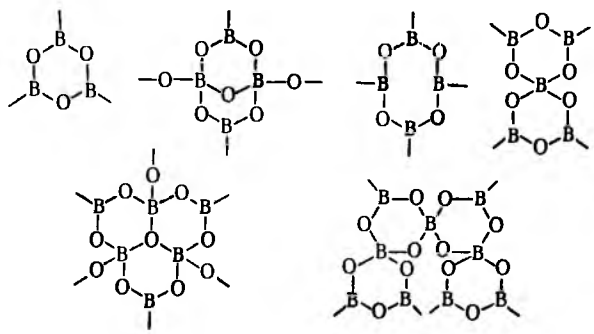
Б. горюч, с воздухом образует взрывоопасные смеси.

Лит.: Джерард В., Химия органических соединений бора, пер. с англ., М., 1966; Ниденцу К., Даусон Дж., Химия боразотных соединений, пер. с англ., М., 1968; Коршак В. В., Замятина В. А., Бекасова Н. И., Борорганические полимеры, М., 1975; Greenwood N. N., в кн.: Comprehensive inorganic chemistry, v. 8, Oxf.–[a. o.], 1975, p. 665–991.

Н. Т. Кузнецов.

БОРА́ТЫ НЕОРГАНИ́ЧЕСКИЕ (оксобораты), соли борных к-т: метаборной HBO_2, ортоборной H_3BO_3 и не выделенных в своб. состоянии полиборных $H_{3m-2n}B_mO_{3m-n}$. По числу атомов бора в молекуле делятся на моно-, ди-, тетра-, гексабораты и т. д. Бораты (Б.) называют также по образующим их к-там и по числу молей B_2O_3, приходящемуся на 1 моль основного оксида. Так, разл. метабораты м. б. названы моноборатами, если содержат анион $B(OH)_4^-$ или цепочечный анион $\{BO_2\}_n^{n-}$, диборатами – если содержат цепочечный сдвоенный анион $\{B_2O_3(OH)_2\}_n^{2n-}$, триборатами – если содержат кольцевой анион $(B_3O_6)^{3-}$.

Структуры Б. включают борокислородные группировки – «блоки», содержащие от 1 до 6, а иногда и 9 атомов В, напр.:



Координационное число атомов В 3 (борокислородные треугольные группировки) или 4 (тетраэдрич. группировки). Борокислородные группировки – основа не только островных, но и более сложных структур – цепочечных, слоистых и каркасных полимеризованных. Последние образуются в результате отщепления воды в молекулах гидратированных Б. и возникновения мостиковых связей через атомы О; процесс иногда сопровождается разрывом связей В—О внутри полианионов. Полианионы могут присоединять боковые группы – борокислородные тетраэдры или треугольники, их димеры или посторонние анионы.

Аммоний, щелочные, а также и другие металлы в степени окисления +1 образуют чаще всего гидратированные и безводные метабораты типа MBO_2, тетрабораты $M_2B_4O_7$, пентабораты MB_5O_8, а также декабораты $M_4B_{10}O_{17}\cdot nH_2O$. Щел.-зем. и др. металлы в степени окисления +2 дают обычно гидратированные метабораты, трибораты $M_2B_6O_{11}$ и гексабораты MB_6O_{10}, а также безводные мета-, орто- и тетрабораты. Для металлов в степени окисления +3 характерны гидратированные и безводные ортобораты MBO_3. Известно большое число смешанных Б., напр. октабораты $M^I_2M^{II}B_8O_{11}\cdot nH_2O$, а также Б. с включением др. анионов – гетерополибораты, из к-рых наиб. важны соед. типа боратита $M^{II}_3(B_7O_{13})X$ (X – галоген, OH, NO_2^- и др.).

Б. – бесцв. аморфные в-ва или кристаллы (в осн. с низкосимметричной структурой – моноклинной или ромбической). Для безводных Б. т-ры плавления находятся в интервале от 500 до 2000 °С; наиб. высокоплавки метабораты щелочных и орто- и метабораты щел.-зем. металлов (см. табл.). Большинство Б. при охлаждении их расплавов легко

СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ БОРАТОВ

Соединение	Плотн., г/см³	Р-римость в воде (25°С), % по массе	Т-ра обезвоживания, °С	Т пл безводной соли, °С	Т-ра боратовой перегруппировки, °С
Природные бораты					
Бура $Na_2B_4O_7\ 10H_2O$	1,71	2,5	40–400	742	—
Ашарит $Mg_2B_2O_5\ H_2O$	2,72	0,14	615–660	1340	—
Гидроборацит $CaMgB_6O_{11}\ 6H_2O$	2,17	0,22	170–440	—	780
Калиборит $KMg_2B_{11}O_{18}\ 9H_2O$	2 13	1,6	100–600	815	650
Колеманит $Ca_2B_6O_{11}\ 5H_2O$	2,42	0,26	150–600	950	710
Пандермит $Ca_4B_{10}O_{19}\ 7H_2O$	2,42	0,18	120–600	—	~ 800
Синтетические бораты					
Натрия метаборат $NaBO_2\ 4H_2O$	1,91	20,2	58–306	968	—
Калия метаборат $KBO_2\ 4/3H_2O$	2,23	42,7	100–250	950	—
Калия пентаборат $KB_5O_8\ 4H_2O$	1,74	3,4	50–350	780	457
Аммония тетраборат $(NH_4)_2B_4O_7\ 4H_2O$	—	8,76	87	—	192 (с разл.)
Магния метаборат $Mg(BO_2)_2\ 8H_2O$	2,29	0,1	80–350	988	760
Кальция метаборат $Ca(BO_2)_2\ 2H_2O$	2,60	0,25	350–500	1154	700
Бария гексаборат $BaB_6O_{10}\ 4H_2O$	2,3	0,52	180–450	—	670
Свинца метаборат $Pb(BO_2)_2\ H_2O$	4,9	—	160	600	540

образует стекла. Твердость гидратированных Б. по шкале Мооса 2–5, безводных – до 9.

Гидратированные моноборaты теряют кристаллизационную воду до ~180°С, полибораты – при 300–500°С; отщепление воды за счет групп ОН, координированных вокруг атомов В, происходит до ~750°С. При полном обезвоживании образуются аморфные в-ва, к-рые при 500–800°С в большинстве случаев претерпевают «боратовую перегруппировку» – кристаллизацию, сопровождающуюся (для полиборатов) частичным разложением с выделением B_2O_3.

Б. щелочных металлов, аммония и Tl(I) раств. в воде (особенно мета- и пентабораты), в водных р-рах гидролизуются (р-ры имеют щелочную р-цию). Большинство Б. легко разлагается к-тами, в нек-рых случаях – при действии CO_2 и SO_2. Бораты щел.-зем. и тяжелых металлов взаимод. с р-рами щелочей, карбонатов и гидрокарбонатов щелочных металлов. Безводные Б. химически более стойки, чем гидратированные. С нек-рыми спиртами, в частности с *глицерином*, Б. образуют р-римые в воде комплексы. При действии сильных окислителей, в частности H_2O_2, или при электрохим. окислении Б. превращаются в *пероксобораты*.

Известно ок. 100 природных Б., являющихся в осн. солями Na, Mg, Ca, Fe; важнейшие из них приведены в таблице.

Гидратированные Б. получают: нейтрализацией H_3BO_3 оксидами, гидроксидами или карбонатами металлов; обменными р-циями Б. щелочных металлов, чаще всего Na, с солями др. металлов; *р-цией взаимного превращения* малорастворимых Б. с водными р-рами Б. щелочных металлов; гидротермальными процессами с использованием галогенидов щелочных металлов в кач-ве минерализующих добавок. Безводные Б. получают сплавлением или спеканием B_2O_3 с оксидами или карбонатами металлов или обезвоживанием гидратов; монокристаллы выращивают в р-рах Б. в расплавл. оксидах, напр. Bi_2O_3.

Б. используют: для получения др. соед. В; как компоненты шихты при произ-ве стекол, глазурей, эмалей, керамики; для огнестойких покрытий и пропиток; как компоненты флюсов для рафинирования, сварки и пайки металлов; в кач-ве пигментов и наполнителей лакокрасочных материалов; как протравы при крашении, ингибиторы коррозии, компоненты электролитов, люминофоров и др. Наиб. применение находят бура (см. *Натрия бораты*) и *кальция бораты*. См. также *Борные руды*.

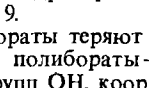
Б. малотоксичны. ПДК в питьевой воде 1 мг/л в пересчете на B_2O_3 (по данным США).

Лит. Изучение высокотемпературных боратов, М., 1970, Годе Г К, Синтезы боратов, ч 1–2, Рига, 1971–72, Горбов А Ф, Геохимия бора, Л., 1976, Бораты и боратные системы, Рига, 1978, Исследование синтетических боратов, Рига, 1981, Леонюк Н И, Леонюк Л И, Кристаллохимия безводных боратов, М., 1983, Heller G, «Fortschritte chemischen Forschungen», 1970, Bd 15, H 2, S 206–80, Christ C L, Clark J R, «Physics and Chemistry of Minerals», 1977, v 2, N 1–2, p. 59–87

П И Федоров

БОРА́ТЫ ОРГАНИ́ЧЕСКИЕ [ортобораты, триалкил-(арил)бораты, триалкоксибораны], эфиры ортоборной к-ты общей ф-лы $(RO)_3B$, где R = Alk, Ar, аллил и др. (см. табл.). Иногда к боратам (Б.) относят также ацилоксибораны, или ацилбораты $(ROCO)_3B$. Атом бора в Б. находится в sp^2-гибридизованном состоянии, три связи B—O лежат в одной плоскости, угол между двумя соседними связями близок к 120°.

СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ БОРАТОВ

Соединение	Т пл., °С	Т кип., °С/мм рт ст	d_4^{20}	n_D^{20}
Триметилборат $(CH_3O)_3B$	– 29	69/760	0,9316	1,3575
Триэтилборат $(C_2H_5O)_3B$	– 85	117/760	0,8635	1,3741
Трибутилборат $(C_4H_9O)_3B$	—	115/15	0 8560	1,4078
Три-β-хлорэтилборат $(ClCH_2CH_2O)_3B$	97–98	112/0,05	—	—
Трифенилборат $(C_6H_5O)_3B$	92–93	177–178/0,5	—	—
Бутокси (этилендиокси)-боран 	—	108/35	0,9926*	1,4280*

* При 25°С

Низшие алкилбораты – летучие жидкости; горят зеленым пламенем (качеств. р-ция на бор). Для Б. (кроме метил- и этилбората) характерно почти точное совпадение численных значений их мол. массы и т-ры кипения (в °С) при нормальном давлении.

Б. гидролизуются водой до $B(OH)_3$ и ROH, переэтерифицируются спиртами и фенолами (кроме пространственно затрудненных). С PCl_5 образуют B_2O_3, RCl и $POCl_3$; с H_3BO_3 – метабораты ROBO; с RCOOH, HCl, HNO_3 – H_3BO_3 и соотв. RCOOR, RCl, $RONO_2$; с H_2SO_4 – олефины. Взаимод. Б. с аминами (A) приводит к комплексам типа $(RO)_3B \cdot A$ (при этом атом В переходит в sp^3-состояние). С алкоголятами металлов Б. дают боранаты $M[B(OR)_4]$ (примеры таких структур – прир. антибиотики аплазмомицин $C_{40}H_{60}BO_{14}Na$ и боромицин $C_{45}H_{74}BO_{15}N$). Б. реагируют также с R_3B, $POCl_3$, $SbCl_3$, RCOCl, $SiCl_4$, $AlCl_3$, альдегидами, кетонами, ацеталями, вступают в р-цию Фриделя–Крафтса с ароматич. соединениями. *При взаимод.* $(CH_3O)_3B$ с Cl_2 образуются BCl_3, $COCl_2$ и HCl. Р-ция Б. с RMgHal – метод синтеза эфиров борорг. к-т и R_3B.

Способы получения Б.: 1) действие спиртов, фенолов, диолов на H_3BO_3, B_2O_3, BCl_3 или буру (в последнем случае – в присут. H_2SO_4); 2) алкоголиз B_2H_6, нек-рых высших бороводородов, $B(SR)_3$, $B(NHR)_3$, $(ROCO)_3B$, Ar_3B, $(RO)_2B—B(OR)_2$; 3) взаимод. $BHal_3$ или B_2O_3 с простыми или сложными эфирами, альдегидами, кетонами, силикатами, фосфатами; 4) окисление R_3B; 5) термич. разложение $M[B(OR)_4]$; 6) взаимод. третичного спирта с BCl_3 в присут. пиридина или $BHal_3$ с алкоголятом металла (метод синтеза *трет*-алкилборатов).

Б. могут быть использованы как антиоксиданты, катализаторы окисления парафинов в спирты (ароматич. соединений – в фенолы), в синтезе орг. и борорг. соединений, красителей, для разделения *цис-* и *транс*-диолов, защиты

гидроксильных групп (напр., в полиолах), как фунгициды, антисептики, добавки, улучшающие нек-рые св-ва моторных топлив, смазочных масел, полимеров.

Лит.: Джерард В., Химия органических соединений бора, пер. с англ., М., 1966, с. 18–78; Steinberg H., Organoboron chemistry, v. 1–2, N.Y., 1964–66.

Л.С. Васильев.

БОРИДЫ, соед. бора с металлами. Известны для большинства элементов подгрупп Ia–IIa и IIIб–VIIIб, а также Al; для нек-рых элементов подгрупп Iб–IIб известны бинарные системы с высоким содержанием B (напр., CuB_{22}, ZnB_{22}), к-рые относят не к хим. соединениям, а к твердым р-рам. Один металл может образовывать неск. Б. разного состава. Различают богатые металлом низшие Б. (M_3B, M_2B, M_3B_2, MB, M_3B_4) и богатые бором высшие Б. (MB_2, MB_4, MB_6, MB_{12} и др.).

Названия Б. включают название металла с приставкой, указывающей число атомов металла в ф-ле, и слово «борид» с обозначением числа атомов B, напр. W_2B_5 – пентаборид дивольфрама.

Взаимод. *между атомами металла и бора в Б. относительно слабое, поэтому их структуру рассматривают как две слабо связанные подрешетки. Структура низших Б. определяется металлич. подрешеткой, высших – борной. В соединениях типа M_4B и M_2B атомы B изолированы друг от друга, в соединениях типа MB они образуют одинарные зигзагообразные цепи, в M_3B_4 – сдвоенные цепи. По мере увеличения содержания B структура Б. существенно усложняется. Так, в MB_2 атомы B образуют плоские сетки, в MB_4 – гофрированные сетки и каркасы в виде октаэдрич. группировок, в MB_6 – октаэдры, в MB_{12} – кубооктаэдры и икосаэдры, в MB_{66} – цепи икосаэдров. Гексагон. кристаллич. решетка характерна для MB_2 и MB_4, тетрагональная – для MB_2, MB и MB_4, кубическая – для M_2B, MB, MB_6, MB_{12}, MB_{66}, ромбическая – для M_4B, MB, M_3B_4, M_4B, MB_{12}.

В молекулах Б. борные группировки, в к-рых связь B—B ковалентная, электронодефицитны; для их стабилизации необходимо привлечение электронов от атома металла. В результате между металлом и бором осуществляются связи промежут. типа: у Б. элементов III–VIII групп, отдающих более двух электронов, они частично металлические, в остальных случаях – частично ионные. С возрастанием содержания бора в пределах бинарной системы растет доля ковалентных связей B—B и уменьшается взаимод. металл – бор, в результате чего повышаются твердость, т-ра плавления, теплопроводность и электрич. проводимость и уменьшается температурный коэф. линейного расширения. Одновременно возрастает хим. стойкость. Напр., при изменении состава от Nb_3B_2 до NbB_2 т-ра плавления увеличивается от 1860 до 3035 °C, температурный коэф. линейного расширения уменьшается от $13{,}8 \cdot 10^{-6}$ до $8{,}0 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}.

Б. устойчивы к действию воды (кроме низших боридов Be и Mg), соляной, фтористоводородной и карбоновых к-т. Легко разлагаются HNO_3 и H_2SO_4 при нагревании. Взаимод. с расплавами щелочей, карбонатов и сульфатов щелочных металлов. При окислении на воздухе образуют оксиды металла и бора, причем на пов-сти Б. *формируются* пленки пироборатов, обладающие защитными св-вами. Бориды Ti и Zr устойчивы к действию расплавов металлов.

Б. не разлагаются в вакууме при нагревании до их т-р плавления. При испарении диссоциируют на элементы. Б. металлов I и II групп, а также других в степени окисления +1 и +2, обладают типично полупроводниковыми св-вами. Б. металлов в высших степенях окисления по электрич. проводимости, как правило, значительно превосходят соответствующие металлы. Наиб. термич. стабильностью, $\Delta H^0_{обр}$ и микротвердостью обладают соед. металлов III и IV групп.

Осн. способы получения Б.: *1*) взаимод. металла с B с использованием внеш. нагрева (спекание, сплавление) либо инициированием внеш. источником тепла с послед. разогревом реагентов благодаря выделению теплоты р-ции (самораспространяющийся высокотемпературный синтез). Образующиеся Б. имеют вид спеков, требующих размола; 2) *восстановление оксида металла смесью B и C, карбидом бора или бором при 1500–2000 °C в вакууме. Б. получаются в виде порошков с размером частиц 1–40 мкм; 3) электролиз расплавов боратов и оксидов металлов (лаб. способ). Образуются монокристаллы размером до 1 мм; 4) взаимод. металл- и борсодержащих соед. в условиях низкотемпературной плазмы. Образуются порошки с размером частиц 50–100 нм.

СВОЙСТВА БОРИДОВ МЕТАЛЛОВ

Борид	Т. пл., °C	Теплопроводность, Вт/(м·К)	C^0_p, Дж/(кг·К)	Температурный коэф. линейного расширения, 10^{-6} K^{-1}	ρ, мкОм·м	Температурный коэф. ρ, 10^{-3} K^{-1}	Работа выхода электроиов, эВ	Микротвердость, ГПа
TiB_2	3225	64,5	636	5,2	0,09	2,0	3,88	33,7
ZrB_2	3225	58,2	445	5,9	0,10	2,3	3,60	22,5
HfB_2	3380	51,1	249	6,3	0,10	3,3	3,85	29,0
VB_2	2745	42,3	—	7,6	0,23	2,1	3,95	28,0
NbB_2	3035	23,9	417	8,0	0,26	1,0	3,65	26,0
TaB_2	3035	15,9	289	8,2	0,33	1,2	3,66	26,0
CrB_2	2200	31,8	696	10,5	0,30	1,2	3,36	21,0
Mo_2B_5	2200	26,8	—	8,6	0,26	3,3	3,95	23,5
W_2B_5	2370	31,8	—	7,8	0,22	4,3	2,95	26,6
CaB_6	2230	23,0	—	6,5	—	1,2	2,86	27,0
LaB_6	2740	47,7	572	6,4	0,08	2,6	2,66	28,0
SmB_6	2540	13,8	439	6,8	2,60	10^{-3}	4,40	25,0

Ниже описаны важнейшие представители Б. (см. табл.).

Диборид титана TiB_2 – черные кристаллы с гексагон. решеткой ($a = 0{,}3026$ нм, $c = 0{,}3313$ нм). Используют для изготовления испарителей для расплавов металлов и футеровки электролизеров, как компонент жаропрочных сплавов, инструментальных материалов, износостойких наплавочных покрытий [в осн. в виде двойного Б. – $(Ti, Cr)B_2$].

Диборид циркония ZrB_2 – серые кристаллы с гексагон. решеткой ($a = 0{,}1368$ нм, $c = 0{,}3528$ им). Устойчив в расплавах цветных и черных металлов, металлургич. шлаков. Характеризуется стабильностью термоэлектрич. св-в (коэф. термоэдс 1,2 мкВ/К). Используют для изготовления защитных чехлов и элементов термопар (в паре с графитом), как иейтронопоглощающий материал для ядерных реакторов и компонент жаропрочных сплавов.

Диборид хрома CrB_2 – серые кристаллы с гексагон. решеткой ($a = 0{,}2970$ нм, $c = 0{,}3074$ нм). Обладает высокой износостойкостью; компонент износостойких наплавочных покрытий.

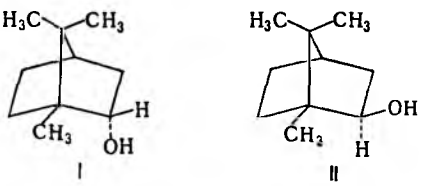
Гексаборид лантана LaB_6 – фиолетово-пурпурные кристаллы с кубич решеткой ($a = 0{,}4156$ нм) Обладает хорошими термоэмиссионными св-вами. Устойчив к ионной бомбардировке и в агрессивных газовых средах Применяют в кач-ве эмиттеров в электронолучевых устройствах средней и высокой мощности.

Гексаборид кальция CaB_6 – черные кристаллы с кубич. решеткой ($a = 0{,}4145$ нм) Используют как абразив, нейтронопоглощающий материал

Лит Самсонов Г В, Серебрякова Т И, Неронов В А, Бориды, М, 1975 (Библ). Boron and refractory borides, ed by V I Matkovich, B – [a o], 1977

А Н Пилянкевич, Ю Б Падерно

БОРНЕО́ЛЫ (1,7,7-триметилбицикло[2 2.1]гептан-2-олы; камфан-2-олы), мол. м. 154,25; бесцв. кристаллы с камфорно-хвойным запахом. Известны 2 изомера: собственно борнеол (Б, ф-ла I) и изоборнеол (*изо*-Б., ф-ла II), имеющие со-



I

II

отв. *эндо-* и *экзо*-конфигурацию. Легко сублимируются (ниже т-ры плавления; см. табл), почти не раств. в воде, плохо раств. в глицерине и пропилегликоле, хорошо – в эфире, петролейном эфире, этаноле, бензоле (*изо*-Б. раств. в два раза лучше, чем Б).

СВОЙСТВА БОРНЕОЛОВ

Показатель	(+)- и (–)-Борнеол	(+)- и (–)-Изоборнеол
Т пл, °С (в капилляре)*	208–209	214
Т кип, °С	212	214
d_4^{20}	1,01–1,02	—
$[\alpha]_D^{20}$	± 37,9° (эфир, бензол)	± 33,6° (этанол)

* Для рацематов Б и *изо*-Б соотв 210,5 и 212°С

При кипячении с Na в ксилоле или нагревании, напр. в атмосфере H_2 в присут. металлич. катализаторов, Б. и *изо*-Б. превращаются друг в друга. При окислении изомеров хромовой к-той, хлором, при дегидрировании в присут. металлич. катализаторов образуется камфора, при нагр. с конц. HCl – хлориды, при гидрировании при высоком давлении – изокамфан Под действием кислотных катализаторов *изо*-Б. легче, чем Б, дегидратируется с образованием камфена (перегруппировка Вагнера – Меервейна), а также легче образует простые эфиры и труднее – сложные. При взаимод. с $FeCl_3$ в эфире Б. превращается в камфору, *изо*-Б. – в хлорсодержащее производное.

Б. и их сложные эфиры широко распространены в природе (входят, в частности, в состав мн. эфирных масел). (+)-Б. содержится, напр., в выделениях и эфирном масле тропич. дерева дриобаланопс, или борнейского лавра, – Dryobalanops aromatica (*отсюда его прежнее название* «борнейская камфора»), (–)-Б., или «нгай-камфора», – главный компонент эфирного масла растения Blumea balsamifera. Рацемат Б. обнаружен во мн. эфирных маслах, тогда как *изо*-Б – лишь в эфирном масле растения Juniperus exelsa.

Б. получают гидратацией пиненов (нагреванием с H_3BO_3, фталевой или тетрагидрофталевой к-той) и омылением образующихся борниловых эфиров, *изо*-Б. – действием на камфен CH_3COOH или HCOOH в присут. кислотного катализатора и омылением образующегося эфира. Омылением эфирного масла сибирской пихты Abies sibirica, содержащего 30–40% (–)-борнилацетата, получают (–)-Б, восстановлением камфоры – смесь изомеров (при действии Na в спирте преобладает Б, при каталитич. гидрировании – *изо*-Б) Для разделения смеси используют бо́льшую скорость омыления кислых фталатов Б. или большую легкость превращения *изо*-Б в метиловый эфир в присут. CH_3OH и H_2SO_4. Очищают Б возгонкой, идентифицируют – по т-ре плавления 3,5-динитробензоатов (для Б. и *изо*-Б. она составляет соотв. 154–157 и 132–140 °С).

Б., выделяемый из эфирных масел, синтетич *изо*-Б, а также их эфиры (гл обр. изоборнилацетат, получаемый из камфена) – душистые в-ва в парфюмерии, в произ-ве туалетного мыла, пищ. эссенций.

Б. малотоксичны, однако действуют на центр. нервную систему, снижают кровяное давление. Т. всп. 65 °С (для Б)

Лит Никитин В М, Химия терпенов и смоляных кислот, М – Л 1952 Gildemeister E, Hoffmann F, Die atherischen Ole, Bd IIIb, 4 Aufl, B, 1962

Л А Хейфиц

БО́РНЫЕ КИСЛО́ТЫ. Ортоборная к-та (борная к-та) H_3BO_3 – бесцв. кристаллы, решетка слоистая, триклинная ($a = b = 0{,}704$ нм, $c = 0{,}656$ им, $\alpha = 101{,}10°$, $\beta = 92{,}30°$, $\gamma = 120\,00°$, $z = 4$, пространств. группа $P\bar{1}$, расстояния между слоями 0,318 нм); плотн. 1,46 г/см^3. При давлении выше 4200 МПа образуется модификация с ромбич. решеткой, выше 5700 МПа – с тетрагональной. При медленном нагревании H_3BO_3 при 107,5 °С превращается в метаборную к-ту HBO_2, при 160 °С – в B_2O_3. Т. пл. 170,9 °С (с разл.); C_p^0 81,3 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 22,34 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 98,1 кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ 63,97 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 1094,9 кДж/моль; S^0_{298} 88,74 Дж/(моль·К). Раств. в воде (2,60% по массе при 0 °С, 4,80% при 20 °С, 10,35% при 50 °С, 28,7% при 100 °С), глицерине (19,48% при 25 °С), метаноле (21,0%), этаноле (11,2%), ацетоне (0,65%), жидком NH_3, диоксане, пиридине; практически не раств. в эфире.

Б. к. – слабая к-та; $K_{a_1} = 5{,}8 \cdot 10^{-10}$, $K_{a_2} = 4 \cdot 10^{-13}$, $K_{a_3} = 4 \cdot 10^{-14}$. Кислотные св-ва в водном р-ре обусловлены образованием H^+ по р-ции: $H_3BO_3 + H_2O \rightarrow [B(OH)_4]^- + H^+$. По мере увеличения концентрации H_3BO_3 в р-ре образуются полиборатные анионы, напр. $[B_3O_3(OH)_4]^-$, $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$. Со спиртами и полиолами H_3BO_3 в присут. H_2SO_4 образует эфиры, в присут. щелочей – комплексные соединения.

В природе H_3BO_3 встречается в виде минерала сассолина, а также в термальных водах и прир. рассолах, из к-рых ее экстрагируют спиртами или смесью полиолов либо сорбируют неорг. и орг. сорбентами. При получении H_3BO_3 из прир. боратов их разлагают H_2SO_4 при 100 °С и отфильтровывают нерастворимый остаток; фильтрат охлаждают до 15 °С, выпавшие при этом кристаллы H_3BO_3 отделяют на центрифугах и сушат при т-ре не выше 100 °С. Используют для получения спец. стекла, эмалей, цементов, флюсов, моющих и косметич. ср-в, огнезащитных составов, как дезинфицирующее и консервирующее ср-во, ингибитор коррозии, реагент в фотографии, в кач-ве микроудобрения, в произ-ве др. борсодержащих соединений. Объемы произва H_3BO_3 в основных странах-производителях в 1981 в США – 300, Турции – 150 тыс. т/год. ПДК в сточных водах санитарно-бытового назначения 0,5 мг/л (в пересчете на В)

Б. к. впервые была получена из буры в 1702 В. Гомбергом.

Метаборная к-та HBO_2 – бесцв. кристаллы Существует в трех модификациях: γ (наиб. устойчива) с кубич решеткой ($a = 0{,}887$ нм, $z = 24$), т. пл. 236 °С (с разл), плотн 2,486 г/см^3, $\Delta H^0_{обр}$ – 804,6 кДж/моль; β с моноклинной решеткой, т. пл. 200,9 °С (с разл.), плотн. 2,045 г/см^3, $\Delta H^0_{обр}$ – 794 кДж/моль; α с ромбич. решеткой, т. пл. 176 °С (с разл.), плотн. 1,784 г/см^3, $\Delta H^0_{обр}$ – 789,3 кДж/моль. Т-ра перехода α → β 160 °С. С водой HBO_2 легко образует H_3BO_3.

В водных р-рах предполагается существование полиборных к-т общей ф-лы $H_{3m-2n}B_mO_{3m-n}$.

Лит Ткачев К В, Плышевский Ю С, Технология неорганических соединений бора, Л, 1983

Г Н Кононова

БО́РНЫЕ РУ́ДЫ, сырье для получения В. Последний в природе находится в виде солей борных и полиборных

к-т. Комплексные к-ты В, в отличие от слабой H_3BO_3, растворяют даже устойчивые минералы. Поэтому, несмотря на невысокую концентрацию в земной коре ($3\cdot10^{-4}$% по массе), бор образует 80 минералов. Пром. значение имеют датолит $CaB(OH)SiO_4$, данбурит $CaB_2Si_2O_8$, суанит $Mg_2(B_2O_5]$, котоит $Mg_3(BO_3)_2$, людвигит $(Mg, Fe^{2+})_2Fe^{3+}[BO_3O_2]$, ашарит $Mg_2[B_4O_4(OH)]OH$, курчатовит $CaMgB_2O_5$, преображенскит $Mg_3[B_5O_7(OH)_4]\cdot2H_2O$, калиборит $KMg_2[B_3O_3(OH)_5][B_3O_6(OH)_4]\cdot2H_2O$, борацит $Mg_3ClB_7O_{13}$, гидроборацит $CaMgB_6H_{11}\cdot6H_2O$, джиноорит $Ca_2[B_4O_5(OH)_4][B_5O_6(OH)_4]_2\cdot H_2O$, колеманит $Ca_2B_6O_{11}\cdot5H_2O$, хильгардит $Ca_2[B_2O_8(OH)_2]\cdot5H_2O$, бура $Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$, тинкалконит $Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot8H_2O$, кернит $Na_2[B_4O_6(OH)_2]\cdot3H_2O$, сахаит $Ca_{12}Mg_4(CO_3)_4(BO_3)_7Cl(OH)_2\cdot H_2O$, улексит $CaNaB_5O_9\cdot8H_2O$.

Различают три пром. типа месторождений Б. р.: скарновый (продукт воздействия магмы на карбонатные породы); вулканогенно-осадочный (скопления продуктов извержений наземных вулканов в озерных отложениях); галогенно-осадочный (залежи калийно-магнезиальных солей и гипсовые «шляпы» соляных куполов). Наиб. высоким кач-вом, благоприятными *горно-геол. условиями* характеризуются вулканогенно-осадочные Б. р., имеющиеся и в СССР. Содержание B_2O_3 в рудах колеблется от 1 до 25%. На переработку поступают руды с содержанием B_2O_3 не менее 15%, влаги – не более 20%. Для предварительного обогащения руд применяются нейтронно-абсорбционная сепарация и гравитационный, или суспензионный, метод. Первый основан на разл. *радиоактивности компонентов* руды после облучения ее потоком нейтронов; второй – на разл. *плотности минералов*, к-рые разделяются вместе с разделением смеси жидкостей с соответствующими плотностями. «Глубокое» обогащение боросиликатов сводится к отделению граната, пироксена, кварца и ряда др. минералов гл. обр. выщелачиванием. Обогащение Б. р. галогенноосадочного типа основаио на разл. р-римости в воде боратов и примесных минералов. К Б. р. также относятся минерализованные воды *горячих источников*, рапа озер и нефтяные воды (среднее содержание B_2O_3 – 0,1–0,7%).

Разведанные запасы Б. р. промышленно развитых капиталистич. и развивающихся стран оцениваются в 72,6 млн. т (1979). Добыча более 2770 тыс. т, в т. ч. 1350 тыс. т в США (1981) и 1300 тыс. т в Турции (1979).

Лит.: Поиски, разведка и оценка месторождений бора, под ред. А. Е. Лисицына, И. И. Пастушенко, М., 1983. *Р. К. Пауль.*

БО́РНЫЕ УДОБРЕ́НИЯ, один из видов микроудобрений, содержащий в кач-ве микроэлемента В. Последний участвует в синтезе белков и углеводов, углеводном обмене в-в и необходим с.-х. растениям в течение всего вегетационного периода. При недостатке бора в растениях нарушаются рост и развитие органов плодоношения.

Наиб. распространенные Б. у.: борная к-та H_3BO_3 (17,4% В); бура $Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$ (11,3–11,5% В); бормагниевые удобрения – отходы в произ-ве H_3BO_3 (13–21% В, 13–17% MgO); простой и двойной борные суперфосфаты (простой суперфосфат содержит 0,2% В и 19,5% P_2O_5, двойной – соотв. 0,4 и 43%); борнитроаммофоска (0,17% В, 17% N, 17% P_2O_5, 17% K_2O); бораммофос (0,4% В, 12% N, 52% P_2O_5). Б. у. приготовляют введением в макроудобрения при их произ-ве борных добавок (в виде порошка или водного р-ра): H_3BO_3, буры, $Ca(BO_2)_2$ (12–13% В), концентратов (5–7% В), получаемых обогащением борсодержащих руд [напр., на основе датолита $CaB(OH)SiO_4$ или колемаиита $Ca_2B_6O_{11}\cdot5H_2O$].

Б. у. применяют на выщелоченных и оподзоленных черноземах, известкованных подзолистых и торфяных почвах. Борную к-ту H_3BO_3 и буру используют для предпосевной обработки семян и некормовых подкормок (0,8 кг/га на 500 л воды). Другие Б. у. вносят в почву в след. кол-вах (кг/га, в пересчете на В): под овощные культуры, сахарную и кормовую свеклу, семенники клевера – 1,0–1,5, плодово-ягодные культуры – 0,75, лен – 0,3–0,5.

Агрохим. эффективность Б. у. характеризуется повышением урожайности (ц/га): сахарной свеклы, столовых и кормовых корнеплодов – на 37–42, сои (зерна) – на 1,3, льна и клевера (семена) – на 0,87–1,0. Применение Б. у. способствует также повышению содержания сахара в корнеплодах свеклы, плодах и ягодах (на 0,2–0,4%), витамина С и каротинов в овощах, улучшению кач-ва волокна льна и конопли, повышению устойчивости растений к грибным, бактериальным и вирусным заболеваниям.

Лит.: Аиспок П. И., Микроудобрения, Л., 1978; Львова И. С., Овчинникова К. Н., Потатуева Ю. А., Агрохимические, технологические и технико-экономические предпосылки развития производства и применения в СССР удобрений, обогащенных микроэлементами, М., 1981; Состояние и развитие производства минеральных удобрений с микроэлементами, сост. Б. Ф. Федюшкин, К. Н. Овчинникова, М., 1984. *К. Н. Овчинникова.*

БОРОВОДОРО́ДЫ (бораны, гидриды бора), соед. общей ф-лы B_nH_m, где n находится в пределах от 2 до 20, а m обычно равно $n+4$ или $n+6$. Св-ва нек-рых Б. представлены в таблице; др. известные Б.–октабораны B_8H_{12}, B_8H_{14}, B_8H_{16} и B_8H_{18}, *нонаборан* B_9H_{15}, *гексадекаборан* $B_{16}H_{20}$, октадекаборан $B_{18}H_{22}$, эйкозабораны $B_{20}H_{16}$ и $B_{20}H_{26}$.

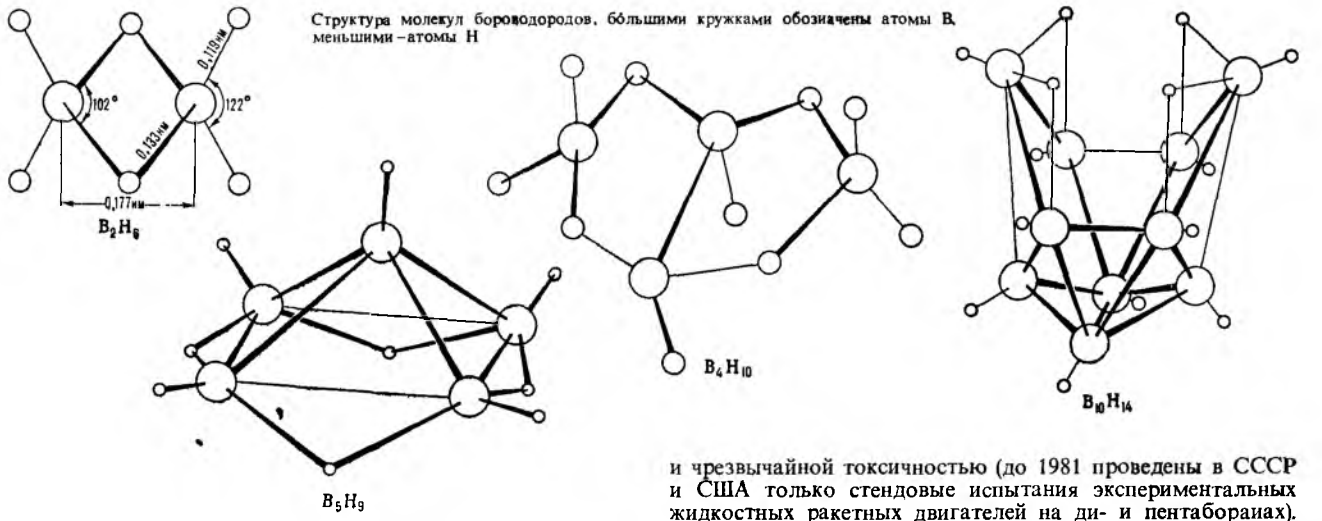
Для молекул Б. (см. рис.) характерен дефицит электронов, высокие координац. числа атома В (до 7), наличие мостиковых связей В—Н—В, существование кластерных группировок из соединенных друг с другом атомов В. Атомы бора в молекулах объединены в полиэдрич. группировки – фрагменты икосаэдра (B_{12}) или октаэдра (B_6). Длины связей В—В 0,169–0,187 *нм*, В—Н в концевых группах 0,119–0,120 нм, во фрагментах В—Н—В 0,133–0,143 нм.

В соед. B_2H_6 концевые группы BH_2 лежат в одной плоскости, атомы В и Н в них образуют двухэлектронные двухцентровые связи. Два центральных атома Н объединены с атомами В трехцентровыми двухэлектроиными связями В—Н—В, образующимися в результате перекрывания sp^3-гибридных орбиталей двух атомов В и *s-орбитали* атома Н. Эффективный заряд на мостиковых атомах Н – 0,22, на атомах В +0,22. В молекуле B_4H_{10} шесть двухцентровых связей В—Н, четыре трехцентровые В—Н—В и одна двухцентровая В—В. Молекулы B_5H_9 и $B_{10}H_{14}$, помимо связей описанных типов, содержат трехцентровые связи В—В—В.

Б. бесцветны, обладают резким неприятным запахом. Соед. B_2H_6 и B_4H_{10} – газы, Б. с $n=5$–9 – жидкости, с $n\geqslant10$ – кристаллы. Все Б. хорошо раств. в орг. р-рителях. Б. химически весьма активны (особенно члены ряда B_nH_{n+6}). На воздухе окисляются до B_2O_3, а при $n=2$–6 самовоспламеняются. С водой образуют H_3BO_3 и H_2, со спиртами – алкилбораты и H_2. Вступают в электроф. и нуклеоф. замещение, напр.: $B_{10}H_{14}+2(CH_3)_2S\rightarrow B_{10}H_{12}[S(CH_3)_2]_2+H_2$. С ненасыщенными углеводородами образуют борорг. соед. (*гидроборирование*), напр.: $B_2H_6+6C_2H_4\rightarrow2B(C_2H_5)_3$. С гидридами металлов дают *комплексные гидриды*, напр.: $B_2H_6+2NaH\rightarrow2Na[BH_4]$. Характерная р-ция Б.–расщепление связи В—Н—В: $2B_4H_{10}+2R_2O\rightarrow2B_3H_7\cdot OR_2+B_2H_6$. Б. весьма склонны к образованию соед., содержащих комплексные анионы $[BH_4]^-$, $[B_3H_8]^-$, $[B_9H_{14}]^-$, $[B_{10}H_{13}]^-$, $[B_{10}H_{14}]^{2-}$, $[B_{20}H_{20}]^{4-}$ и др., напр.: $B_2H_6+Na[BH_4]\rightarrow Na[B_3H_8]+H_2$. Особенно устойчивы химически и термически соед. с анионами $[B_nH_n]^{2-}$, где $n=6$–12. Пиролиз Б., как правило, сопровождается полимеризацией и конденсацией образующихся низших гидридов; при этом связи В—В не разрываются.

Наиб. практич. значение имеет диборан B_2H_6, к-рый применяют для получения высокочистого В, легирования бором разл. материалов, синтеза борорг. соединений. Получают его по р-циям:

$$2BCl_3+6H_2\xrightarrow[Cu—Al]{450\,^\circ C}B_2H_6+HCl$$



Структура молекул бороводородов, бо́льшими кружками обозначены атомы B, меньшими – атомы H

$$2BR_3 + 6H_2 \xrightarrow[20\text{–}30\ МПа]{140\text{–}160\,^\circ C} B_2H_6 + 6RH$$

$$2BF_3 + 6LiH \xrightarrow[Эфир]{35\,^\circ C} B_2H_6 + 6LiF$$

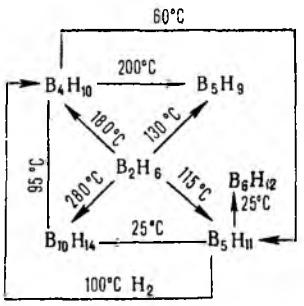
$$4BF_3 + 3Na[BH_4] \xrightarrow[Диглим]{20\,^\circ C} 2B_2H_6 + 3Na[BF_4]$$

$$4BF_3 + 3Li[AlH_4] \xrightarrow[Эфир]{28\,^\circ C} 2B_2H_6 + 3LiF + 3AlF_3$$

$$2Na[BH_4] + H_2SO_4 \xrightarrow[C_6H_5Cl]{-10\,^\circ C} B_2H_6 + Na_2SO_4 + 2H_2$$

$$2Na[BH_4] + I_2 \xrightarrow[Диглим]{20\,^\circ C} B_2H_6 + 2NaI + H_2$$

Осн. метод получения других Б.–конверсия B_2H_6 по р-циям, к-рые м. б. представлены след. схемой:



Соед. B_6H_{10} образуется при разложении B_5H_{11} в вакууме при $-20\,^\circ C$ в среде диглима, B_8H_{12} – при взаимод. B_2H_6 и B_5H_9 в вакууме, B_9H_{15} – при каталитич. конверсии B_5H_{11} при $0\,^\circ C$ в присут. гексаметилентетрамина, $B_{20}H_{16}$ и $B_{20}H_{26}$ – при пиролизе декаборанов соотв. при 350 и $100\,^\circ C$, $B_{16}H_{20}$ и $B_{18}H_{22}$ – при разложении (100 °C) соотв. $(CH_3)_2SB_9H_{13}$ и $(C_2H_5)_2OB_9H_{13}$.

Б. с $n > 2$ используют для получения карборанов.

Для анализа Б. их разлагают водой, водно-спиртовыми смесями, действием H_2O_2 или др. окислителей, затем определяют В и объем выделившегося H_2. Индивидуальные Б. в их смесях определяют методами низкотемпературного фракционирования, хроматографии, ЯМР и ИК-спектроскопии.

Энтальпия сгорания Б. значительно превышает энтальпию сгорания мн. орг. соединений, поэтому Б. представляют большой интерес как перспективное высокоэффективное ракетное горючее. Однако широкое их применение в ракетной технике сдерживается сложностью произ-ва и чрезвычайной токсичностью (до 1981 проведены в СССР и США только стендовые испытания экспериментальных жидкостных ракетных двигателей на ди- и пентабораиах). Так, B_2H_6 обладает, подобно фосгену, удушающим действием, B_5H_9, B_5H_{11}, $B_{10}H_{14}$ и $B_{10}H_{16}$ поражают центр. нервную систему, почки и печень. В США ПДК для B_2H_6

СВОЙСТВА БОРОВОДОРОДОВ

Соединение	Т пл., °C	Т кип., °C	Плотн., г/см³		$\Delta H^\circ_{обр}$, кДж/моль	$\Delta H^\circ_{сгор}$, кДж/г
			жидкого	твердого		
Диборан B_2H_6	−165,5	−92,5	0,447 (−112°C)	0,557 (−183°C)	36,60	−72,4
Тетраборан B_4H_{10}	−120,8	16,1	0,56 (−35°C)	0,59 (−70°C)	57,68	−70,4
Пентабораны B_5H_9	−46,7	60	0,65 (0°C)	0,63 (−46,7°C)	5992	−69 2
B_5H_{11}	−122	63	—	—	66,88	−69 2
Гексабораны B_6H_{10}	−65	108	0,69 (0°C)	—	71,06	−66,9
B_6H_{12}	−82	80–90	—	—	110,77	—
Декабораны $B_{10}H_{14}$	99,7	213	0,78 (100°C)	0,94 (20°C)	−66,88 108,68 (для газа)	−66,3
$B_{10}H_{16}$	81	—	—	0,87 (20°C)	145,5 (для газа)	—

0,1, для B_5H_9 и B_5H_{11} – 0,01, для $B_{10}H_{16}$ – 0,3 мг/м³.

Лит. Михайлов Б. М., Химия бороводородов, М., 1967, Жигач А. Ф., Стасиневич Д. С., Химия гидридов, Л., 1969, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 4, N. Y.–[a. o.], 1978, p. 151

Н. Т. Кузнецов

БО́РОВСКИЙ РА́ДИУС, радиус a_0 первой (ближайшей к ядру) орбиты электрона в атоме водорода, согласно теории атома Н. Бора (1913); $a_0 = 5{,}2917706(44) \cdot 10^{-11}$ м. В квантовомех. теории атома Б. р. соответствует расстояние от ядра, на к-ром с наиб. вероятностью можно обнаружить электрон в атоме водорода, находящемся в основном (невозбужденном) состоянии.

БОРОГИДРИ́ДЫ МЕТАЛЛОВ (боранаты, тетрагидридобораты, тетрагидроборaты), комплексные соед., содержащие группу $[BH_4]$. Последняя имеет тетраэдрич. конфигурацию, межатомные расстояния B—H равны 0,12–0,13 нм. В зависимости от природы связи группы $[BH_4]$ с металлом M различают ионные Б. м. (M – щелочной или щел.-зем. металл) и ковалентные (M – Be, Al или переходный металл).

Ионные Б. м. – бесцв. кристаллы (табл. 1). Раств. в воде, жидком NH_3, аминах и иек-рых др. полярных р-рителях (табл. 2), особенно хорошо – в эфирах этиленгликолей (*диглиме*, *триглиме*, *тетраглиме*). В р-рах образуют сольваты, напр. $Li[BH_4] \cdot O(C_2H_5)_2$, $Na[BH_4] \cdot n HCON(CH_3)_2$ ($n = 1$, 2, 4). Число связанных молекул р-рителя редко превышает 4. Большинство молекул сольватов довольно прочно, и их разложение требует жестких условий (нагревание, вакуум).

Табл 1–СВОЙСТВА БОРОГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ

Соединение	Т. пл., °С	Плотн., г/см³	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль
$Li[BH_4]$	283 (с разл.)	0,681	−193,83
$Na[BH_4]$	505 (с разл.)	1,074	−190,73
$K[BH_4]$	640	1,771	−263,34
$Cs[BH_4]$	660	2,361	−263,34
$Be[BH_4]_2$	125 (с разл.)	0,604	−107,84
$Mg[BH_4]_2$	305 (с разл.)	1,046	−152,57
$Al[BH_4]_3$	−64,5	0,544	−301,38
$Zr[BH_4]_4$	28,7	1,13	—

Табл. 2–РАСТВОРИМОСТЬ БОРОГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ (в воде–% по массе, в остальных растворителях–г в 100 г)

Растворитель	$Li[BH_4]$	$Na[BH_4]$	$K[BH_4]$
Вода	20,9(10°C)	33,1(20°C)	18,4(20°C)
Жидкий NH_3	30,4(0°C)	104,0(1,9°C)	20,0(10°C)
Эфир	4,28(25°C)	0,1(20°C)	—
ТГФ	28,0(25°C)	11,0(40°C)	—
Диглим	1,79(25°C)	24,27(30°C)	—

Молекулы р-рителя могут присоединяться как к катиону, так и к $[BH_4]^-$ благодаря водородным связям.

В водном р-ре ионные Б. м. постепенно гидролизуются, выделяя H_2 (особенно быстро, когда М – щел.-зем. металл); в спиртовых р-рах реагируют со спиртами, образуя $M[B(OR)_4]$ и H_2. Эти р-ции можно существенно замедлить введением в р-р щелочи. Ионные Б. м. гигроскопичны, медленно окисляются во влажном воздухе (кроме $K[BH_4]$). Обладают сильным восстанавливающим действием. Атомы водорода в $[BH_4]^-$ м. б. замещены группами Alk, Ar, AlkO, OH, NH_2, атомами галогенов и др. К $[BH_4]^-$ могут присоединяться группы BH_x, при этом образуются, напр., $M[B_3H_8]$, $M[B_2H_7]$, к-рые также относят к Б. м. См. также *Натрия борогидрид*.

Ковалентные Б. м.–кристаллы или жидкости. Молекулы содержат трехцентровые двухэлектронные мостиковые связи В—Н—М. Большинство из этих Б. м. существует только при низких т-рах или в виде сольватов. Легко окисляются на воздухе (многие склонны к самовоспламенению), бурно реагируют с водой и к-тами с выделением H_2. Обладают сильным восстанавливающим действием. Раств. в жидком NH_3 и полярных орг. р-рителях, причем р-римость в орг. р-рителях растет с увеличением ковалентности связи М—$[BH_4]$. Борогидриды переходных металлов и Al образуют с борогидридами щелочных и щел.-зем. металлов двойные Б. м., напр. $M[Zn(BH_4)_3]$, $M_2[Ti(BH_4)_6]$, $M[Al(BH_4)_4]$.

Б. м. получают:

1) взаимод. B_2H_6 с гидридами, амидами, гидроксидами, алкоголятами металлов, а также с металлоорг. соед., напр.:

$$B_2H_6 + 2LiH \rightarrow 2Li[BH_4]$$

$$2B_2H_6 + AlR_3 \rightarrow Al[BH_4]_3 + BR_3$$

2) р-цией гидридов металлов с $BHal_3$, эфирами H_3BO_3, B_2O_3, мета- и тетраборатами щелочных металлов, с аминоборанами, напр.:

$$4MH + BHal_3 \rightarrow M[BH_4] + 3MHal$$

(Hal = F, Cl; М – обычно щелочной металл)

$$4MH + B(OR)_3 \rightarrow M[BH_4] + 3MOR$$

$$4NaH + 2Na_2B_4O_7 \rightarrow Na[BH_4] + 7NaBO_2$$

3) обменной р-цией борогидрида Na или Li с гидроксидами, галогенидами и алкоголятами др. металлов в среде сольватирующего р-рителя, напр..

$$Na[BH_4] + MHal \rightarrow M[BH_4] + NaHal$$

$$2TiCl_4 + 8Li[BH_4] \rightarrow 2Ti[BH_4]_4 + 8LiCl$$

Последний метод наиб. удобен для получения Б. м. переходных металлов.

Б. м. определяют, измеряя объем выделяющегося H_2 при их разложении разб. соляной к-той. Известны методы определения с использованием окислителей KIO_3 и NaClO, а также аргентометрический. Качеств. обнаружение $[BH_4]^-$ основано на восстановлении солей нек-рых переходных металлов (Ni, Ag и др.).

Б. м. применяют для селективного восстановления групп C=O, NO_2 и C=N в орг. синтезе (напр., при пром. синтезе антибиотиков, витаминов, стероидных препаратов); для восстановления солей при получении металлич. высокодисперсных катализаторов, металлич. покрытий на металлах и керамике, а также гидридов Ge, Sn, As, Sb, используемых в произ-ве полупроводниковых материалов; в кач-ве восстановителей в аналит. химии; для синтеза борорг. соед., боразола, боридов, B_2H_6 и др. Б. м.–удобно транспортируемые источники водорода.

Работа с Б. м. проводится в условиях, предотвращающих их контакт с O_2 и влагой воздуха (в сухой камере, в атмосфере инертного газа), а также с такими в-вами, как $AlCl_3$, $BHal_3$. Последние образуют с Б. м. легковоспламеняющиеся и токсичные соединения.

Лит Жигач А. Ф., Стасиневич Д. С., Химия гидридов, Л., 1969, Хайош А., Комплексные гидриды в органической химии, пер. с нем., Л., 1971

Н. Т Кузнецов

БОРОДИНА–ХУНСДИККЕРА РЕАКЦИЯ, синтез орг. галогенидов действием галогена на серебряные соли карбоновых к-т:

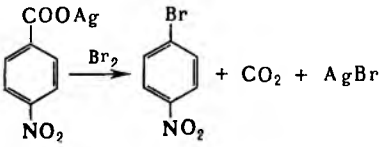
$$RCOOAg + Hal_2 \rightarrow RHal + CO_2 + AgHal,$$

где Hal = Br, Cl, I. Используют хорошо высушенную соль и инертный по отношению к реагентам р-ритель (напр., CCl_4, $PhNO_2$, CS_2). При получении алкилбромидов выходы достигают 80%, при получении алкилхлоридов они ниже. Р-ции с I_2 (особенно при избытке соли) часто осложняются образованием сложных эфиров (р-ция Симонини):

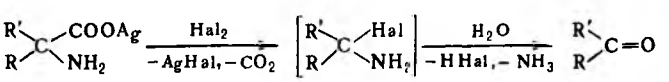
$$RCOOAg + I_2 \rightarrow [RCOOI \cdot RCOOAg] \rightarrow RCOOR + CO_2 + AgI$$

Однако алкилиодиды с длинной углеродной цепью м. б. получены с хорошим выходом при использовании избытка I_2. В ряду алкилгалогенидов выходы уменьшаются при переходе от первичных соед. к третичным.

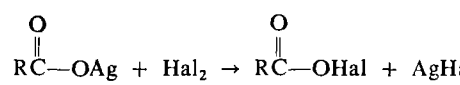
Арилгалогениды получают с хорошим выходом только при наличии в бензольном кольце электроноакцепторного заместителя, напр.:

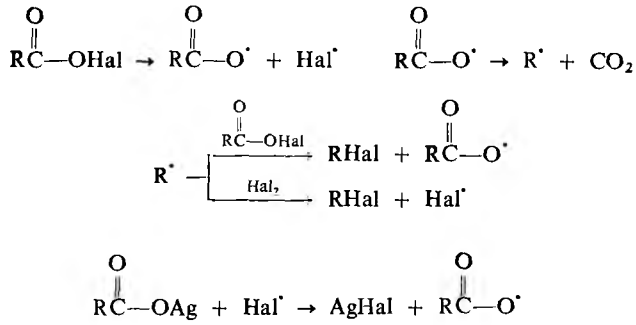


Соли карбоновых к-т, содержащие в α-положении гидрокси-, амино- или ациламиногруппу, в условиях р-ции образуют карбонильные соед., напр.:



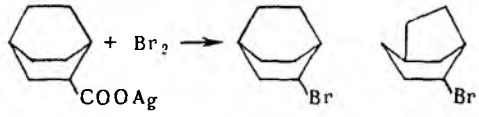
Предполагают, что Б.–Х. р. протекает по схеме:



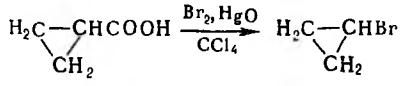


Б.–Х. р. часто сопровождается образованием в-в, синтез к-рых происходит в результате взаимод. промежут. продуктов с р-рителем или в результате перегруппировок, напр.:

$$PhCOOAg + Br_2 + CCl_4 \rightarrow PhBr + PhCl + BrCCl_3$$



В р-пию, подобную Б.–Х р., вступают также соли K, Hg, Tl и др. металлов, напр.:



Р-ция открыта А. П. Бородиным в 1861; разработана как синтетич. метод Х. Хунсдиккером в 1939.

Лит. Вильсон Ч. В., в сб. Органические реакции, пер. с англ., сб. 9, М., 1959, с. 445–503; Kobayashi K., Lambert G. B., «J. Org. Chem.», 1977, v. 42, N 7, p. 1254–56. *Д. И. Махоньков*

БОРОПЛА́СТИКИ, содержат в кач-ве упрочняющего (армирующего) наполнителя борные волокнистые материалы. Наполнитель применяют в виде мононити (диаметр 90–200 мкм, $\sigma_{раст}$ 2500–4000 МПа, модуль упругости 380–420 ГПа), жгутов из неск. таких нитей, оплетенных вспомогательной стеклянной или орг. нитью, а также тканей и лент, в к-рых борные нити или жгуты переплетены др. нитями. Связующими в Б. служат эпоксидные смолы, полиимиды или др. полимеры, гл. обр. термореактивные.

СВОЙСТВА БОРОПЛАСТИКОВ

Показатель	Эпоксидный Б	Полиимидный Б
Плотн., г/см³	2,1	2,0
Модуль упругости, ГПа	200	215
Прочность, МПа		
при растяжении	1 000	1000
при изгибе*	1350	1550
при сжатии	700	1250
при сдвиге	60	60
усталостная (10^7 циклов деформации)	400	400
Ударная вязкость, кДж/м²	90	110
Предельная т-ра эксплуатации, °С	200	300
Т-ра, при к-рой сохраняется 70% исходной прочности, °С	180	250

* Длительная прочность при изгибе (испытания в течение 1000 ч) эпоксидного и полиимидного Б. составляет соотв. 1370 и 1200 МПа.

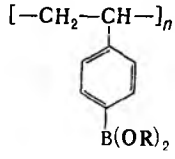
Для Б. характерны высокие значения модуля упругости, усталостной прочности и др. мех. св-в (см. табл.), малая ползучесть (до 0,2%) в направлении ориентации нитей. При длительном (до 10 лет) воздействии воды, смазочных материалов, атмосферных факторов мех. св-ва Б. снижаются не более чем на 10–15%. Уровень рабочих т-р и ресурс эксплуатации изделий определяются термостойкостью связующего. Нек-рые св-ва Б. существенно зависят от геометрич. параметров нитей. Так, с увеличением их диаметра снижаются плотность и прочность Б. при растяжении и повышается прочность при сжатии. Для увеличения прочности сцепления наполнителя со связующим борные нити подвергают травлению в HNO_3 (напр., прочность при сдвиге эпоксидного Б. повышается благодаря этому в 2 раза). Ударная вязкость Б. может быть улучшена введением в их состав стеклянных или др. волокон; при этом снижается и стоимость Б.

В изделия Б. перерабатывают послойной выкладкой или (и) намоткой пропитанного связующим наполнителя (препрега) на станках-автоматах с программным управлением и послед. формованием в автоклавах при давлениях до 1,6 МПа и т-рах до 300 °С. Из-за большой хрупкости и твердости борных нитей радиус их перегиба в изделии не должен превышать 50 мм, а мех. обработка изделий возможна только с применением алмазного инструмента.

Б.–конструкционные материалы, применяемые гл. обр. в авиационной и космич. технике для снижения массы (на 20–40%) высоконагруженных деталей, напр. панелей стабилизаторов, пов-стей управления. Мировое произ-во Б. ограничивается высокой стоимостью наполнителя и составляет ок. 100 т/год (1985).

Лит. Гуняев Г. М., Бороволокниты, в кн. Пластики конструкционного назначения, под ред. Е. Б. Тростянской, М., 1974, с. 246–65, его же, Структура и свойства полимерных волокнистых композитов, М., 1981. *Г. М. Гуняев*

БОРОРГАНИ́ЧЕСКИЕ ПОЛИМЕ́РЫ, содержат в макромолекулах атомы В. Гомоцепные полимеры, напр. полифенилбор $[-B(C_6H_5)-]_n$, поли-*n*-стирилборная к-та (см. ф-лу), обладают невысокой термостойкостью, склонны к окислению и гидролизу. Среди гетероцепных Б. п. наиболее изучены полимеры, содержащие циклич. группировки, гл. обр. карборановые (см. *Карборансодержащие полимеры*), а также боразольные, борфосфановые, бороксановые; эти полимеры превосходят обычные органические по термостойкости.



Способы получения Б. п.: полимеризация ненасыщенных борорг. соед., напр. винилборной к-ты $CH_2{=}CHB(OR)_2$; поликонденсация борсодержащих соед., напр. арил- или алкилбордихлоридов $RBCl_2$ с гликолями.

Лит. Коршак В. В., Замятина В. А., Бекасова Н. И., Борорганические полимеры, М., 1975, Бекасова Н. И., Замятина В. А., в кн. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, М., 1980, с. 43–96.

БОРОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат атом В, связанный с орг. остатком. Включают: органобораны R_nBX_{3-n} ($n = 1$–3); нейтральные комплексы $R_nX_{3-n}B{\cdot}L$ ($n = 1$–3); органобораты $M[R_nBX_{4-n}]$ ($n = 1$–4); бониевые соли $[R(X)BL_2]Y$, где X – H, Hal, OH, OR′, SeR′, NH_2, NR'_2, NHNHR′, SO_4 и т.д., M – катион металла, NH_4 или др., L – эфир, амин, сульфид, фосфин и др., Y – анион. К Б. с. также относят соед., содержащие В в цикле (борациклаы), внутрикомплексные соед. и органокарбораны (см. *Карбораны*). Синтезированы диборные [напр., $R_2B{-}BR_2$, $R_2BNHNHBR_2$, $C_6H_4(BR_2)_2$] и полиборные соединения. Во всех этих в-вах координационное число бора 3 или 4. Наиб. изучены алкил-, циклоалкил-, арил-, алкенил- и аллилбораны, а также борациклаы.

В органоборанах атом В и три связанных с ним атома лежат в одной плоскости, а вакантная 2*p*-орбиталь перпендикулярна к ней; углы RBX близки к 120° (исключение – 1-бораадамантан). Трифенил-, три(1-нафтил)-, тримезитилборан и их гомологи в твердом состоянии и в р-рах при низких т-рах имеют конформацию трехлопастного пропеллера. Производные четырехкоординированного В имеют строение правильного или искаженного тетраэдра.

Большинство органоборанов мономерны; нек-рые ассоциированы за счет межмол. координации [как, напр., в $(R_2BONH_2)_2$], трехцентровых двухэлектронных [напр., в $(R_2BH_2)_2$] или водородных связей.

Молекулы бороксолов $(RBO)_3$, *боразолов* $(RBNR')_3$ и соед. типа $(RBS)_3$ представляют собой шестичленные циклы.

Органобораны – к-ты Льюиса; с основаниями (NH_3, R'M, R'OM) дают комплексные соед., напр. $(C_2H_5)_3B\cdot NH_3$, и органобораты, напр. $M[R_3BC{\equiv}CR']$, $M[R_3BCN]$. Комплексообразование с аминами используется для количеств. оценки стерич. напряжений.

При изучении Б. с. широко применяется спектроскопия ЯМР ^{11}B, поскольку величины хим. сдвигов ^{11}B определяются строением и числом заместителей при атоме В.

Связь В—С ковалентная, слабополярная. Органобораны RBX_2 не способны диссоциировать с образованием карбанионов (в отличие от солей последних).

Длина связи В—С уменьшается в ряду $B{-}C_{sp^3} > B{-}C_{sp^2} > B{-}C_{sp}$, а также при уменьшении координационного числа бора. Напр., длины связей В—С (нм) составляют: для $(CH_3)_3B$ 0,15783, для $(CH_3)_2BF$ 0,155, для $(C_6H_5)_3B$ 0,152, для $HC{\equiv}CBF_2$ 0,1513; для $(CH_3)_3B\cdot N(CH_3)_3$ 0,165, для $(C_6H_5)_4B^-$ 0,164–0,169.

Энергия (*E*) связи В—С в триалкилборанах (342–368 кДж/моль) близка к энергии связи С—С в алканах (355–368 кДж/моль). Связи $B{-}C_{sp^2}$ прочнее связей $B{-}C_{sp^3}$. Напр., в $(CH_3)_3B$ $E = 363$ кДж/моль, в CH_3BF_2 400 кДж/моль, в $(C_6H_5)_2BBr$ 460 кДж/моль.

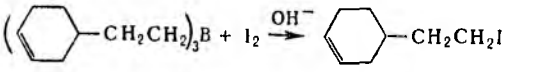
По хим. св-вам Б. с. отличаются от орг. соед. Li, Mg, Al и др. металлов. Так, алкил- и арилбораны не реагируют с CO_2, орг. галогенидами, эпоксидами, производными карбоновых к-т и т. д. Триалкилбораны, трициклоалкилбораны и алифатич. борацикланы не расщепляются водой, спиртами, аминами, кетонами и сложными эфирами, р-рами неорг. к-т и щелочей до 100–130 °С. Это позволяет проводить многие р-ции Б. с. в водных и спиртовых р-рах. Однако в гидридах $(R_2BH)_2$ и $(RBH_2)_2$ связи В—Н легко расщепляются водой и спиртами.

Низшие члены рядов R_3B, R_2BX, а также борацикланы самовоспламеняются на воздухе (по зеленому цвету пламени судят о наличии В в соед.). Четырехкоординационные соед. В, как правило, устойчивы на воздухе.

Триарилбораны с Na или его амальгамой дают ярко-окрашенные анион-радикалы $[Ar_3\dot{B}]^-$ или $[Ar_3\dot{B}]^{2-}$; R_2BHal (R=Alk, Ar) с K или Na – радикалы $R_2\dot{B}$, к-рые стабилизируются основаниями, напр. пиридином.

Б. с. легко окисляются H_2O_2 в щелочной среде, CrO_3, $KMnO_4$ и др. При гидролизе или ацидолизе органоборанов $R{-}B\langle$ всегда образуются RH и $\rangle BOH$ (или $\rangle BOAc$); р-ции экзотермичны, т. к. связь В—О очень прочна.

В большинстве Б. с. борсодержащую группу можно заменить практически на любую функц. группу, H, D, металл, орг. остаток и т. д., напр.:



$$R_3B + NH_2Cl \xrightarrow{OH^-} 2RNH_2 + RB(OH)_2$$

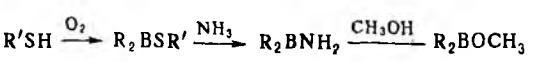
$$R_3B + H_2O_2 \xrightarrow{OH^-} 3ROH$$

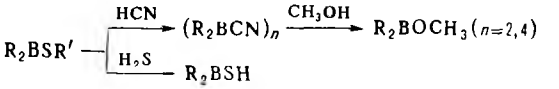
Разработаны также способы наращивания углеродной цепи при атоме бора на любое число атомов С с одновременным введением функц. группы.

Органобораны электрофильны, а органобораты нуклеофильны. Первая стадия большинства р-ций органоборанов – образование комплексов типа $R_3B\cdot L$ или боратов $M[R_3BR']$.

Р-ции Б. с. можно разделить на след. типы:

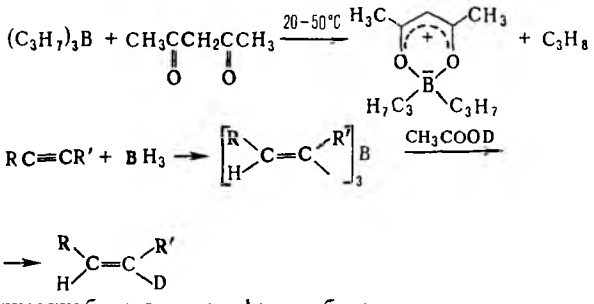
1. Обмен функц. групп при атоме В, напр.:





2. Электрофильное деборирование, включает протолиз, галодеборирование арилборанов, взаимод. с солями нек-рых металлов и обменные р-ции.

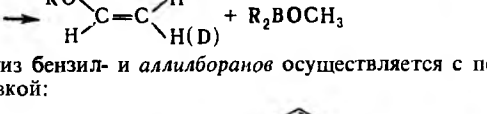
Протолиз Б. с. реагентами HX (H_2O, ROH, RCOOH, β-дикетоны, R_2NH и др.) широко используется для получения разл. типов Б. с., защиты и определения OH- и NH_2-групп, обезвоживания кристаллогидратов, в акваметрии. Протолиз – промежут. стадия разл. р-ций, в частности «*цис*-гидрирования» ацетиленов, олефинов и др. непредельных соед.:



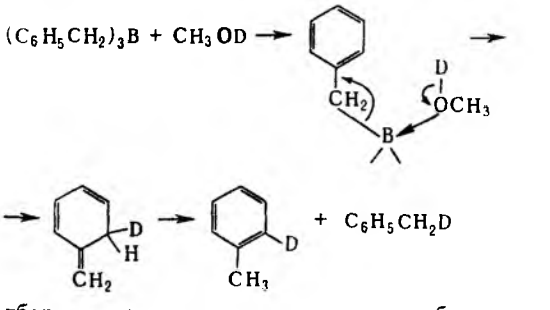
Триалкилбораны и алифатич. борацикланы реагируют с H_2O, ROH, R_2NH, H_2S, щелочами и неорг. к-тами при 150–200 °С с разрывом одной связи В—С; при этом образуются R_2BX, RH, H_2 и олефин.

В присут. каталитич. кол-в меркаптанов (и следов O_2) или $(CH_3)_3CCOOH$ т-ра р-ции м. б. снижена до 20–70 °С. Многие Б. с. расщепляются карбоновыми к-тами с образованием углеводородов (при этом конфигурация атома С в α-положении не меняется): $R_3B + R'COOH \rightarrow 3RH$.

Алкинилбораны расщепляются водой и спиртами при 0 °С, **арил- и винилбораны** – водой, спиртами и карбоновыми к-тами при 20–80 °С (исключение – тримезитилборан), напр.:

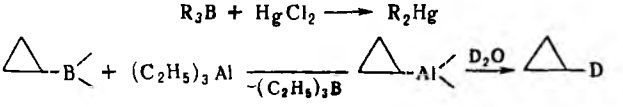


Протолиз **бензил-** и *аллилборанов* осуществляется с перегруппировкой:



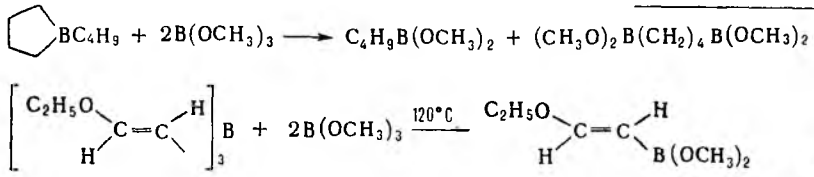
Арилбораны взаимод. с галогенами с образованием арилгалогенидов.

Типичные р-ции электроф. замещения – переметаллирование, используются для получения металлоорганич. соед., напр.:

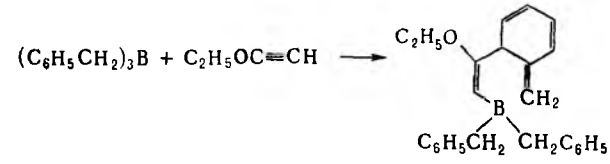


Только с использованием соответствующих Б. с. получены органические производные Ag и Cu, напр. 1-(2-хлорферроценил)серебро, циклопентадиенилмарганецтрикарбонилмедь.

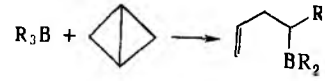
Обменные р-ции органоборанов (диспропорционирование и симметризация) катализируются соед., содержащими группу B—H, напр.:



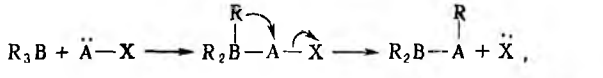
Присоединение к кратным связям не характерно для Б. с. Известно лишь неск. примеров таких р-ций, напр. присоединение трибензилборана к алкоксиацетиленам (протекает с перегруппировкой):



При р-циях Alk_3B с циклопропенами и бициклобутаном образуются непредельные Б. с.:



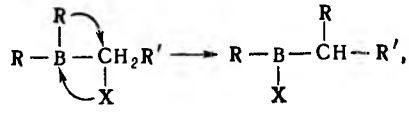
3. 1,2-Анионотропные перегруппировки приводят к образованию новых связей C—C, C—O, C—S, C—N и т. д.:



где $\ddot{A}—X = R'_3NO, NH_2X$; $R'SCl, \bar{C}H_2\overset{+}{S}R_2, N_2CHR', \bar{O}OH$

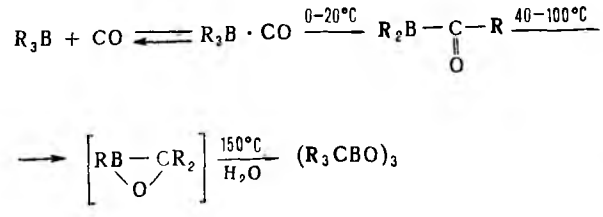
Во всех случаях сохраняется конфигурация R.

К этому типу р-ций относится взаимодействие органоборанов с аминоксидами, алкилсульфенилгалогенидами, илидами, H_2O_2, диазосоединениями, а также перегруппировки органоборанов, содержащих электроотрицательные группы у атома C в α-положении к B, под действием нуклеофилов (R″OH, $R''NH_2$) или электрофилов ($AlCl_3$, $ZnCl_2$):

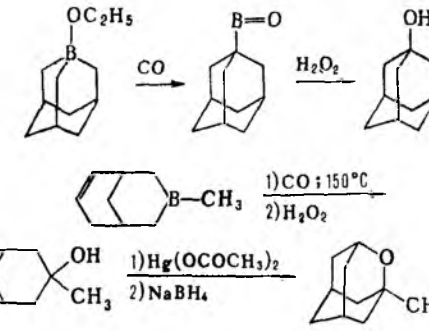


где X = Hal, OR″, SR″

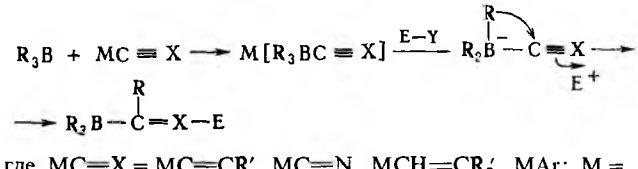
При взаимод. органоборанов R_3B и борацикланов с CO (карбонилирование) мигрируют в зависимости от т-ры одна, две или три группы R:



Карбонилирование применяется для синтеза спиртов, альдегидов, карбоновых к-т, в т. ч. прир. в-в, напр. ювабиона, а также циклич. и каркасных соед., напр.:

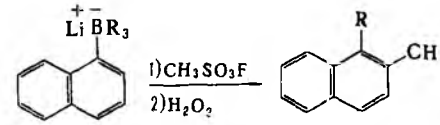


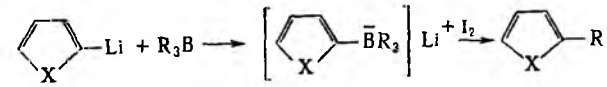
Мн. органобораты устойчивы в обычных условиях, но перегруппировываются под действием электроф. реагентов E—Y по схеме:



где MC≡X = MC≡CR′, MC≡N, MCH=CR′₂, MAr; M = = Li, Na, K; E—Y = HCl, CH_3I, $(CH_3)_2SO_4$, $(C_2H_5)_3OBF_4$, $CH_2=CHCH_2Br$, CH_3COCl и др.

Примеры получение замещенных кетонов и дизамещенных ацетиленов, диалкилирование ароматических соед., α-алкилирование тиофена, N-метилиндолов и фурана, напр.:

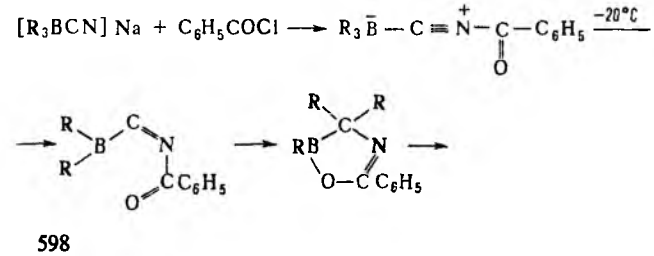


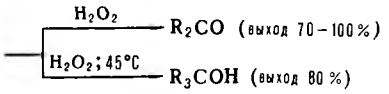


+ R_2BI, где X = O, S, NCH_3

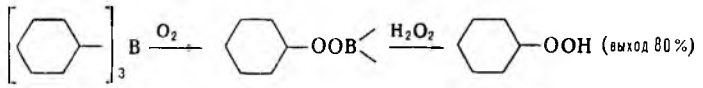
Р-ция R_3B с изонитрилами приводит к 2,5-диборадигидропиразинам (при 150 °C), к-рые при нагр. до 200 °C (или в присут. протонных р-рителей) изомеризуются в 2,5-дибораниперазины, что применяется для получения кетонов и третичных спиртов.

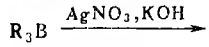
Триорганоцианобораты $[R_3BCN]^-Na^+$, образующиеся при взаимодействии R_3B и NaCN в воде или диглиме, устойчивы в обычных условиях, но перегруппировываются под действием HCN, $(CF_3CO)_2O$ и C_6H_5COCl. Из образующихся при этом 1-окса-4-аза-2-борациклопент-4-енов получают амины, кетоны или третичные спирты:

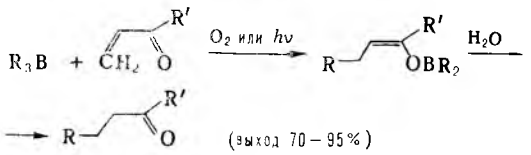




4. Радикальные р-ции, первая стадия к-рых – гомолитич. разрыв связи B—C. Включают: автоокисление (применяется в синтезе пероксидов, спиртов, гидропероксидов, полимеров); сдваивание радикалов под действием солей Ag, Cu, Au, Pt, Pd (при получении углеводородов и их производных, металлоорганич. соед.); инициируемое O_2, УФ-излучением или пероксидами 1,4-присоединение R_3B к α, β-непредельным альдегидам и кетонам; деалкилирование триалкилборанов меркаптанами, диалкилдисульфидами; алкилирование нек-рых олефинов, ароматич. и гетероциклич. соед.:



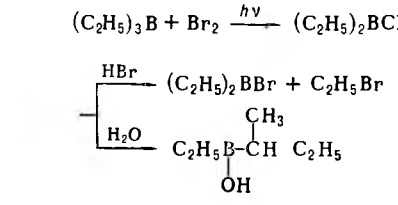




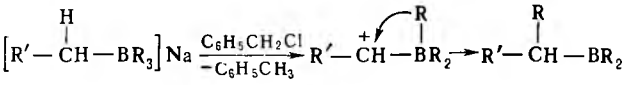


Эфиры акриловой и метакриловой к-т, их нитрилы и др. мономеры полимеризуются под действием органоборанов и следов O_2 по цепному радикальному механизму.

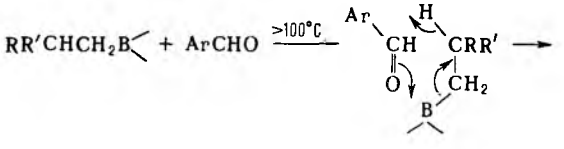
5. Р-ции с участием α-H и β-H, т.е. атомов H соотв. в α- или β-положении к атому B. При галогенировании алкилборанов замещается атом α-H и образуются α-галогеналкилбораны. Последние расщепляются выделившимся HHal, давая RHal, а под действием H_2O, аминов или $AlHal_3$ перегруппировываются с образованием новой связи C—C, напр.:



Отщепление α-H в виде гидрид-иона – основная стадия р-ций органоборатов с галогенсодержащими орг. соед. ($C_6H_5CH_2Cl$, RCOCl и др.):



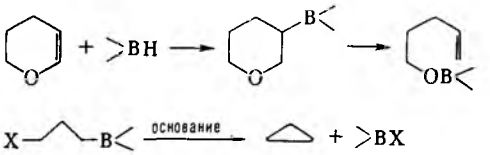
Р-ции алкил- и циклоалкилборанов с участием β-H: переалкилирование высшими олефинами, диенами, ацетиленами, восстановление нитрилов, ароматич. альдегидов и т.д., напр.:



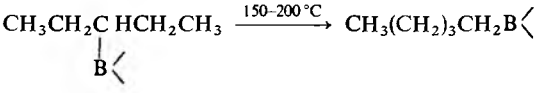


Отрыв β-H^- лежит в основе синтеза олефинов из некрых органоборатов:

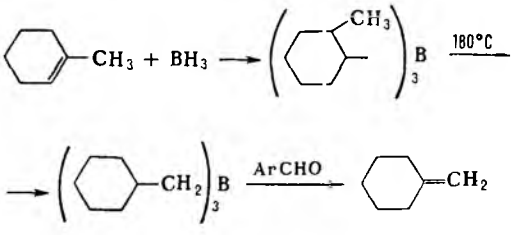
Б. с., содержащие электроотрицат. группы X (Hal, OR, SR) в β-, γ- или δ-положениях к атому B, легко претерпевают элиминирование:



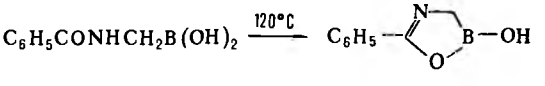
6. Термич. изомеризация, т.е. миграция B в конец углеродной цепи – уникальное св-во алкил- и циклоалкилборанов:



(Кат.–соед., содержащие группу B—H.) Эта р-ция используется для изомеризации иеконцевых олефинов в α-олефины, метилцикленов в метиленцикланы, для синтеза первичных спиртов и т.п., напр.:



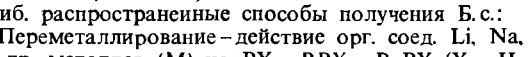
7. Преобразование заместителей при атоме B, т.е. их гидрирование, галогенирование, нитрование, циклизация и др. Один из примеров – циклизация бензоиламинометилборной к-ты:

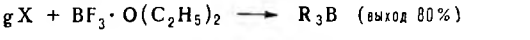


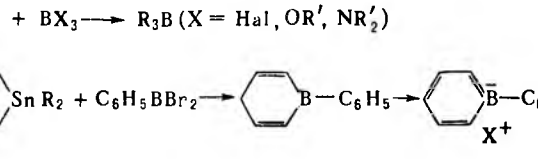
Бромированием, нитрованием, окислением и т.д. феиил- и толилбориой к-т синтезированы многочисл. функциональиые производные феиилборной к-ты. Группы $B(OH)_2$ и BCl_2 ориентируют замещеиие в бензольном кольце в *мета*-положеиие, напр. для $B(OH)_2$ константы $\sigma_м$ и $\sigma_п$ заместителя соотв. −0,01 и +0,013.

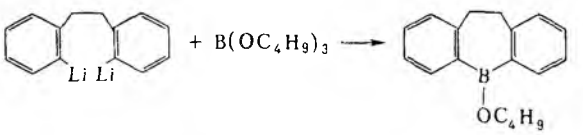
Наиб. распространеиные способы получения Б. с.:

1. Переметаллирование – действие орг. соед. Li, Na, Mg, Al и др. металлов (M) на BX_3, RBX_2, R_2BX (X = H, Hal, OR′, SR′, NR'_2), напр.:

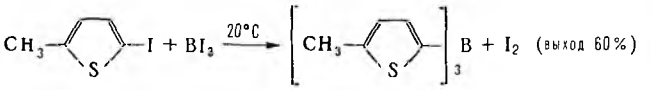




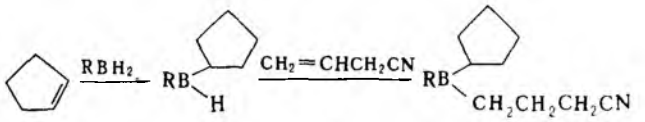


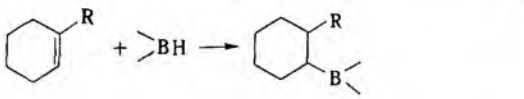


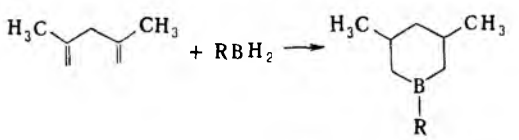
2. Окислит.-восстановит. р-ция $BHal_3$ с ArH или ArI:

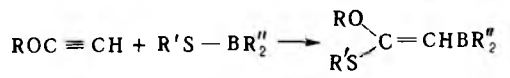


3. Гидроборирование, а также аллил-, карбо-, тио- или галоборирование олефинов, диенов, ацетиленов, алленов и циклопропанов:



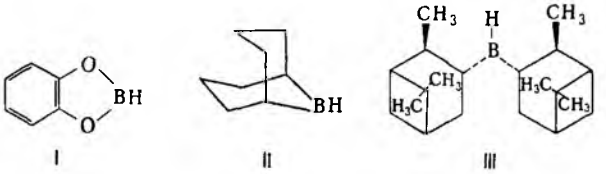






$$HC\equiv CH + BCl_3 \longrightarrow ClCH=CHBCl_2$$

Гидроборирование – *цис*-присоединение в-в, содержащих группу BH, к кратной связи. Гидроборирующими агентами служат диборан (в эфирах), комплексы борана с ТГФ, аминами, диметилсульфидом, а также получаемые из $H_3B\cdot$ТГФ дициклогексилборан, *бис*-(1,2-диметилпропил)боран (так наз. дисиамилборан), 1,1,2-триметилпропилборан (тексилборан), катехолборан (ф-ла I); 9-борабицикло-[3.3.1]нонан (9-ББН; II), а также диизопинокамфеилборан (III) – один из широко распространенных хиральных реагентов в орг. химии.

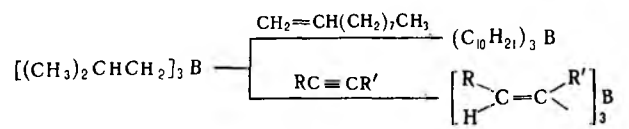


I II III

4. Обменные р-ции, катализируемые соед., содержащими группу B—H, напр.:

$R_3B + BX_3 \rightarrow R_2BX + RBX_2$, где X = Hal, OR', SR', NR''_2 и др.

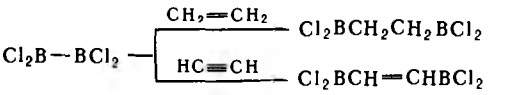
5. Переалкилирование триалкилборанов высшими олефинами, ацетиленами или дисиами (при 150–200 °C):



6. Пиролиз алкил- или арилбораиов. Триалкилбораиы, имеющие хотя бы в одном из заместителей больше трех атомов C, при 200–300 °C превращаются в борацикланы (с промежуточиым образованием диалкилборанов и соответствующих олефинов), напр.:

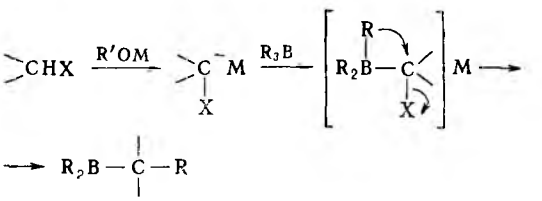


7. Диборирование олефиов, ацетиленов, циклопропанов и ароматич. соед. производными диборана, напр.:



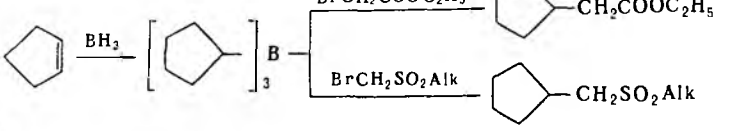
8. Деалкилирование или деарилирование органобораиов, напр. при их взаимод. с галогенами и неорг. к-тами (см. выше).

Б. с. широко применяются в орг. синтезе. Органобораны алкилируют, арилируют и винилируют галоформы, тиосоед. и α-галогенкарбонильные соед. в присут. оснований, генерирующих карбанион. Последний реагирует с органобораном с образованием α-галоген- или α-тиоалкилсодержащего Б. с., претерпевающего 1,2-анионотропную перегруппировку:



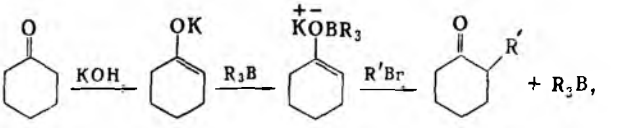
Эти р-ции применяются в синтезе вторичных и третичных спиртов, альдегидов и кетонов.

Эфиры α-галогенуксусной к-ты и α-бромметилсульфонильные эфиры алкилируются и арилируются в присут. $(CH_3)_3COK$, α-галогениитрилы – в присут. 2,6-ди-*трет*-бутилфенолята K:



Используются также органобораты меди $Cu[R_3BCH_3]$ и комплексы $RCu\cdot BF_3$, в частности, для β-алкилирования α,β-непредельных альдегидов и кетоиов, производных акриловой и пропиоловой (ацетилеикарбоновой) к-т.

В ряде случаев R_3B (R – Alk, циклоалкил) применяются для повышения селективности р-ций, напр.:



где R' = Alk, $C_6H_5CH_2$, $HC\equiv CCH_2$, аллил

Производные диборана $(R_2BH)_2$, $(RBH_2)_2$, их комплексы $R_2BH\cdot L$, $RBH_2\cdot L$ [где R – Alk, Ar, OR', SR', Hal; L – диэтиловый эфир, ТГФ, $(CH_3)_2S$, R_3N, пиридин и др.], а также оргаиогидроборагы $M[R_3BH]$ (R = H, Alk, C_6H_5, мезитил;

R_2B – борациклоалкил; R_3B – борафеналил и др.) – селективные восстановители функциональных групп и кратных связей. Соединения типа $[(C_2H_5)_3\overset{+}{N}C_6H_{13}][(C_2H_5)_3\bar{B}C_6H_{13}]$ (обозначается $N_{2226}B_{2226}$) – апротонные высокополярные р-рители.

Применяют Б. с. также для получения бороводородов и карборанов; как добавки к моторным и реактивным топливам, смазочным маслам и красителям; как катализаторы и сокатализаторы полимеризации непредельных соед. и окисления углеводородов; антиоксиданты, бактерициды, фунгициды; реагенты в хим. анализе, иапр. калигност $NaB(C_6H_5)_4$ и цезигиост $Na[(C_6H_5)_3BCN]$ – для определения и выделения K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, аминов и антибиотиков; флавогност $(C_6H_5)_2BOCH_2CH_2NH_2$ – для определения, идентификации и характеристики флавонов и выделения антибиотиков. Некоторые Б. с. используют в медицине, в частности для нейтронной терапии раковых опухолей.

Лит.: Михайлов Б. М., Бубиов Ю. Н., Бороргаиические соединиеиия в органическом сиитезе, М., 1977; Пелтер А., Смит К., в кн.: Общая оргаиическая химия, пер. с англ., т. 6, ч. 14, М., 1984, с. 233–537; Kliegel W., Bor in Biologie, Medizin und Pharmazie, B.–[u. a.], 1980.

Ю. Н. Бубнов.

БОТУЛИНИ́ЧЕСКИЕ ТОКСИ́НЫ, высокомолекулярные полипептиды, продуцируемые бактериями Clostridium botulinum, к-рые способны развиваться в иек-рых продуктах (колбасах, консервах и др.) в отсутствие кислорода. Различают иеск. типов Б. т. (A, B, C, D, E, F и G), выделяемых различными штаммами бактерий. Для человека высокотоксичны типы A, B, E и G.

Выделенные фракции Б. т. состоят в основном из двух типов полипептидов: нейротоксииов (α-токсинов), воздействующих на нервную систему млекопитающих и определяющих в основном токсичность Б. т., и β-токсинов, воздействующих на стенки эритроцитов и вызывающих гемагглютинацию. Нейротоксины состоят из двух субъединиц – «тяжелой» (мол. масса ок. 100 тыс.) и «легкой» (50 тыс.), соединенных дисульфидной связью. Строение и антигенные св-ва полипептидов зависят от типа токсина. В Б. т. входят также иизкомолекулярные фракции (мол. м. 10–14 тыс.), способные быстро проиикать через клеточные мембраны и тканевые барьеры.

Б. т. – одни из самых высокотоксичиых в-в. Так, для высокоочищенного токсина типа A (он получен в кристаллич. виде) $ЛД_{50}$ $3\cdot10^{-8}$ мг/кг (мыши, виутрибрюшинно). Без доступа воздуха в водных р-рах к-т и в пищ. продуктах Б. т. устойчивы, в щелочной среде и при кипячеиии в течение 15–30 мин разрушаются. Действие ацилирующих агентов и реагентов на меркаптогруппу (иапр., *п*-хлормеркурбензоата), а также окисление индольного кольца триптофана приводит к понижению токсичности Б. т.

Механизм токсич. действия включает специфич. рецепцию нейротоксина иа мембранах холинергич. мотонейронов центр. нервиой системы. После этого легкая субъединица отделяется от тяжелой, проникает внутрь иейроиа и по его отростку поступает виутрь синаптич. бляшки, где нарушает регулируемое ионами Ca^{2+} выделеиие ацетилхолина в сииаптич. щель, в результате чего иарушается проводимость нервного импульса в холинергич. синапсах и развиваются мышечные параличи.

Симптомы интоксикации могут проявляться через разл. промежутки времени (часы, сутки) в зависимости от дозы и путей поступления Б. т. в организм. Появляются слабость, тошнота, ухудшение зрения, диплопия (двоение предмета), затруднение глотания и дыхания и др. Смерть обычио наступает из-за паралича дыхат. мускулатуры. Иммуиитет к Б. т. достигается при помощи профилактич. вакцинации. С этой целью используют анатоксины, к-рые получают термич. обработкой Б. т. или действием на иих формальдегида. Для лечения применяют антитоксич. противоботулинич. сыворотки, содержащие антитела к Б. т.

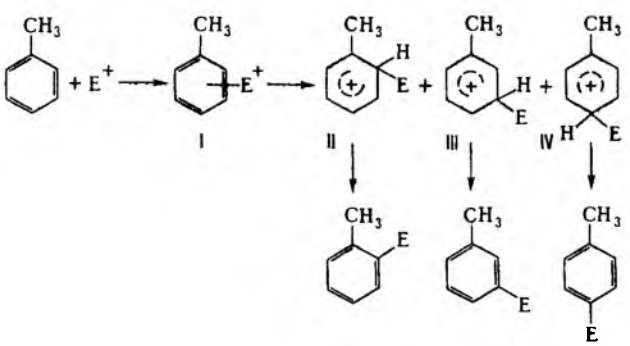
По зарубежным данным, Б. т. рассматривают как токсичные в-ва, к-рые могут быть использованы для поражения живой силы; смертельная доза для человека при ингаляции в виде аэрозоля – 10^{-4}–10^{-5} мг·мин/л. Для защиты от них м. б. применены индивидуальные и коллективные средства защиты и профилактическая вакцинация.

Лит.: Далин М. В., Фиш Н. Г., Белковые токсины микробов, М., 1980, с. 196–202; Михайлов В. В., Ботулизм, Л., 1980; Никифоров В. Н., Никифоров В. В., Ботулизм, Л., 1985.

БРА́УНА ПРА́ВИЛО СЕЛЕКТИ́ВНОСТИ: в р-циях электроф. замещеиия в ароматич. ряду селективиость тем выше, чем меньше кислотность реагента по Льюису.

Скорость взаимод. в-ва, обладающего большим электроиным дефицитом на реакц. центре (сильная к-та), а следовательно, и высокой реакц. способностью, сравнительно мало зависит от смещения электронов в бензольном кольце, вызываемом заместителем. С уменьшеиием кислотности реагента его реакц. способиость падает, возрастает зависимость скорости р-ции от смещения электронной плотности в бензольном кольце и, следовательно, от природы заместителя. В связи с этим катион Br^+, генерируемый HBrO в присут. $HClO_4$ (сильиая к-та), слабо «различает» активный толуол и менее активный бензол и бромирует толуол в *пара*-положение только в 36 раз быстрее. В то же время Br_2 (слабая к-та) в присут. 85% CH_3COOH реагирует с толуолом в 600 раз быстрее. В этом случае говорят о межмолекулярной селективности замещения (f_n), к-рую количественно оценивают как отношение скоростей р-ций замещения в *пара*-положение замещенного беизола и в беизоле при действии одного и того же реагента.

Когда электрофил – сильная к-та, возможиость образования разл. замещенных бензола (виутримолекулярная селективность) в определенной степени уравнивается. Это, в частности, объясияется тем, что стадией, определяющей в даиом случае скорость р-ции, м. б. образование π-комплекса I:



где E^+ – электрофил. Если последний представляет собой слабую к-ту, лимитирующая стадия – образование σ-комплексов II–IV. В этом случае возможиа перегруппировка первоначально неселективно образующихся σ-комплексов в более устойчивые, что обусловливает большую внутримолекулярную селективиость. Так, при алкилировании толуола с помощью C_3H_7Br в присут. $GaBr_3$ (сильная к-та) образуется 46,8% *пара*- и 25,7% *мета*-замещениых, а при бромироваиии с помощью Br_2 в CF_3COOH (слабая к-та) – соотв. 84,2% и 0%. Внутримолекулярная селективиость количественно оценивается величиной f_n/f_m, где f_m – отношение скоростей р-ций замещения в *мета*-положение замещениого бензола и в беизоле при действии одиого и того же реагента. График зависимости $\lg f_n$ от $\lg(f_n/f_m)$ представляет собой прямую линию и описывается ур-нием:

$$\lg f_n = 0{,}0071 + 1{,}3 \lg(f_n/f_m).$$

Влияние заместителей в бензольном кольце на селективность при электроф. ароматич. замещении описывается мо-

дифицир. ур-нием Гаммета: $\lg f_n = \sigma^+\rho$. Каждому заместителю в бензольном кольце соответствует своя константа σ^+, к-рая характеризует его способность стабилизировать промежуточно образующийся σ-комплекс. Каждому типу р-ции соответствует своя константа ρ – мера близости реального промежуточного состояния в р-ции к такому комплексу.

Не подчиняются Б. п. с. нитрование и арилирование толуола в среде CH_3NO_2 соотв. с помощью NO_2BF_4 и $C_6H_5Cl \cdot AlCl_3$.

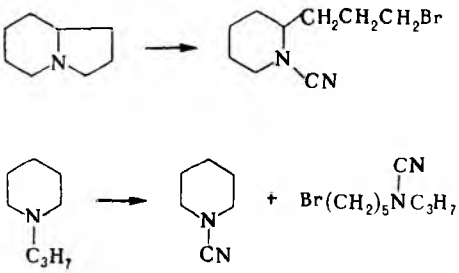
Правило сформулировано Г. Брауном в 1953.

Лит Бреслоу Р., Механизмы органических реакций, пер с англ, М, 1968, с 168–81, 189–99, Беккер Г., Введение в электронную теорию органических реакций, пер с нем, М, 1977, с 521–26, Днепровский А С, Темникова Т И, Теоретические основы органической химии, Л, 1979, с 377–79; Общая органическая химия, пер с англ, т 1, М, 1981, с 385–86 *Н С Ямпина*

БРА́УНА РЕА́КЦИЯ, расщепление третичных аминов бромистым цианом с образованием цианамидов и алкилбромидов:

$$R_3N + BrCN \rightarrow R_2NCN + RBr$$

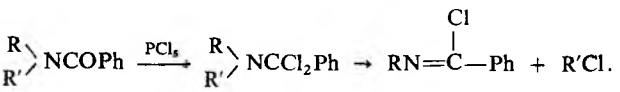
Алифатич. амины расщепляют в инертном р-рителе при охлаждении. Арилдиалкил- и особенно диарилалкиламины реагируют в значительно более жестких условиях. Расщепление гетероциклич. третичных аминов бромцианом затрудняется с увеличением цикла и может сопровождаться распадом кольца, напр:



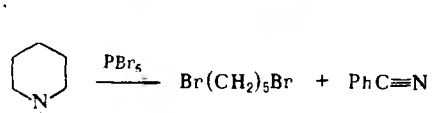
Б. р. включает промежут. образование неустойкой четвертичной соли аммония и послед. нуклеоф. замещение орг. остатка бромид-ионом:

$$RR'R''N + BrCN \rightarrow [(RR'R''\overset{+}{N}CN)Br^-] \rightarrow \begin{cases} \rightarrow RR'NCN + R''Br \\ \rightarrow RR''NCN + R'Br \\ \rightarrow R'R''NCN + RBr \end{cases}$$

Данные о направлении распада несимметричных аминов используют для определения относит. прочности связи орг. радикала с атомом азота. Прочность связи можно определить также расщеплением бензоильных производных вторичных аминов с помощью PCl_5 или PBr_5 (это расщепление также иногда называют Б. р.):



Циклич. амины превращаются при этом в алифатич. дигалогениды:



Ряды прочности, полученные обоими методами, хорошо совпадают и известны под названием рядов Брауна; прочность связи N—Alk увеличивается в ряду:

$$CH_3CH{=}CHCH_2 < C_6H_5CH_2 < CH_2{=}CHCH_2 < CH_3 < C_2H_5 < н\text{-}C_3H_7 < изо\text{-}C_3H_7 \ll Ph.$$

При Б. р. побочно образуются олефины (особенно в случае третичных аминов, содержащих разветвленный радикал) и тетраалкиламмониевые соли.

Б. р. используют для установления строения алкалоидов. Синтез галогениидов и дигалогенидов по Б. р. имеет иек-рое препаративное значение.

Р-ция открыта Ю. Брауном в 1900.

Лит The chemistry of the amino group, ed by S Patai, L – [a o], 1968, Malik A, Afza N, Siddiqui S, «Zeitschrift für Naturforschung», 1982, Bd 37B, N 4, S 512–18, Siddiqui S, Begum S, Siddiqui B S, там же, N 11, S 1481–84. *Н П Гамбарян*

БРА́УНА – У́ОКЕРА РЕА́КЦИЯ, анодиая конденсация щелочных солей моноэфиров дикарбоновых к-т с образованием эфиров дикарбоновых к-т, содержащих в молекуле удвоеиное кол-во метиленовых звеньев:

$$2ROOC(CH_2)_nCH_2COO^- \xrightarrow{-2e} \rightarrow [2ROOC(CH_2)_nCH_2COO\cdot \xrightarrow{-2CO_2} 2ROOC(CH_2)_n\dot{C}H_2] \rightarrow \rightarrow ROOC(CH_2)_nCH_2{-}CH_2(CH_2)_nCOOR$$

Процесс проводят в водном или водно-спиртовом р-ре на Pt-электроде. Обычно используют метиловые эфиры к-т. Заместители в α-положении к группе COO^- затрудняют р-цию. Выходы достигают 80% и не зависят от n в диапазоне значений от 0 до 15.

При осуществлении электролиза в присут. олефинов образуются соед. общей ф-лы $ROOC(CH_2)_n{-}(\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}})_m{-}(CH_2)_nCOOR$ ($m = 1 – 4$), в присут. бутадиена – эфиры высших иепредельных к-т, напр:

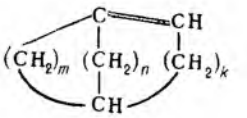
$$2CH_3OOC(CH_2)_4COO^- + CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \rightarrow \rightarrow CH_3OOC(CH_2)_5CH{=}CH(CH_2)_5COOCH_3$$

Б – У р. применяют для пром. синтеза себациновой к-ты и др. в-в, к-рые обладают высокой чистотой и используются, напр., в произ-ве полимеров, в т. ч. смазочных масел, и душистых в-в.

Р-ция открыта А. Брауном и Д. Уокером в 1981. Об аиодной кондеисации щелочных солей карбоновых к-т см *Кольбе реакции.*

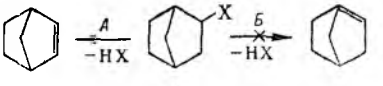
Лит Электрохимия органических соединений, Л, 1968, с 415–19, Ковсман Е П, Фрейдлин Г Н, Тарханов Г А, в кн Электросинтез мономеров, М, 1980, с 49–73, Vassiliev Yu B [e a], «Electrochimica Acta», 1982, v 27, N 7, p 919–36 *К В Вацуро*

БРЕ́ДТА ПРА́ВИЛО (запрет Бредта): бициклич. мостиковые структуры типа I с двойной связью в голове моста



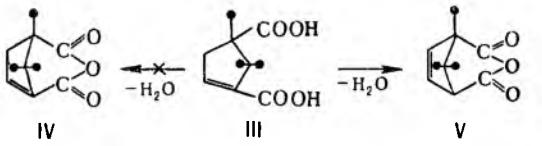
I

не способны к существованию С помощью Б п. можно предсказать направление β-элиминирования, циклизации и др. процессов. Это правило широко используется в химии терпеноидов, норборнанов, гомоадамантанов и др. мостиковых и каркасных структур В соответствии с Б п, напр, элиминирование HX в системе норборнана (II) идет по пути *А*, а не *Б*:



II

К-та III образует не циклич. ангидрид IV, а ангидрид V (черными кружками обозначены группы CH_3):



IV III V

Невозможность существования структур типа I обусловлена сильным искажением нормальной геометрии двойной связи в голове моста, нарушением оптим. условий перекрывания *p*-орбиталей двойной связи и, как следствие, увеличением напряжения молекулы. Для циклов значит. размера (обычно свыше 7 атомов в большом цикле) напряженность невелика и Б. п. неприменимо.

Правило установлено Ю. Бредтом в 1924. *Н. С. Зефиров.*

БРЁНСТЕДА УРАВНЕ́НИЕ, см. *Корреляционные соотношения*.

БРИЗА́НТНЫЕ ВЗРЫ́ВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА́ (от франц. brisant – дробящий) (вторичные ВВ, дробящие ВВ), в-ва, осн. режим взрывчатого превращения к-рых – *детонация*, возбуждаемая действием взрыва инициирующего ВВ. Менее чувствительны к внеш. воздействиям, чем инициирующие ВВ.

Осн. характеристики Б. в. в. – бризантное (местное) и фугасное (общее) действие взрыва. Бризантное действие зависит от скорости детонации и плотности ВВ.

Способность ВВ при взрыве производить дробление среды в непосредств. близости к заряду (неск. его радиусов) наз. бризантностью. Ее оценивают по результату взрыва заряда ВВ массой 20 г в базальтовом кубич. блоке (ребро длиной 150 мм), помещенном в стальной сосуд; определяют выход дробленой фракции. Косвенно бризантность оценивают путем измерения импульса взрыва по степени обжатия свинцового цилиндра, медного крешера или по отклонению баллистич. маятника. Фугасное действие, характеризующее работоспособность ВВ, определяется теплотой и объемом газообразных продуктов взрыва. Применяют Б. в. в. на взрывных работах в горной пром-сти, стр-ве и др. областях народного хозяйства, при обработке металлов взрывом, в сейсморазведке и др., для снаряжения боеприпасов.

Б. в. в. могут представлять собой индивидуальные соед. или смеси разл. в-в.

Индивидуальные ВВ. Эта группа включает О-, С- и N-нитросоединения. К О-нитросоединениям помимо *нитроглицерина* и *целлюлозы нитрата* (пироксилина) относятся нитраты спиртов и углеводов, напр. *диэтиленгликольдинитрат*, *тетранитропентаэритрит* (ТЭН). Эти соед. входят в состав мн. пром. ВВ – *динамитов*, *аммонитов* и др., а также являются основой бездымных порохов и твердых ракетных топлив. Широкому применению этих Б. в. в. способствует легкость получения, доступность исходного сырья и высокие взрывчатые св-ва. Они менее стойки термически, чем др. нитросоединения: энергия связи $O—NO_2$ 147–177 кДж/моль, $C—NO_2$ 218–239, $N—NO_2$ 172–197. Для нитратов т. всп. 195–215 °С; их термич. распад характеризуется резким автокаталитич. ускорением и часто заканчивается взрывом.

Среди С-нитросоединений наиб. значение имеют ароматич. полинитросоединения, важнейшие из к-рых – *тринитротолуол* (тротил) и *тринитробензол*. Достаточно высокая прочность связи $C—NO_2$ обусловливает высокую термич. стабильность ароматич. полинитросоединений, большинство из к-рых не способны к самопроизвольному разложению и самовозгоранию. Они стойки также и к нагреванию (напр., тротил начинает медленно разлагаться лишь при 150 °С) и, как правило, мало чувствительны к мех. воздействиям. См., напр., *Гексанитробензол*, *Гексил*, *Триаминотринитробензол*, *Тринитрорезорцин*.

Для нитропарафинов характерна высокая реакционная способность: со мн. металлами и орг. основаниями они образуют соли, реагирующие с др. соединениями. В кач-ве самостоят. ВВ нитропарафины не применяют; их используют как окислители ракетного топлива, а также для получения из них других ВВ. См. *Нитрометан*, *Тетранитрометан*.

К N-нитросоединениям (нитраминам) относятся 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексан (*гексоген*), *диэтанолнитраминдинитрат* (ДИНА), циклотетраметилентетранитрамин (*октоген*), тринитрофенилметилнитрамин (*тетрил*) и др. Нек-рые соед. этой группы (особенно октоген и гексоген) используют как *термостойкие взрывчатые вещества*. Нитрамины, как правило, имеют высокую чувствительность к мех. воздействиям, поэтому их применяют лишь в смеси с флегматизирующими добавками, напр. с парафином, воском.

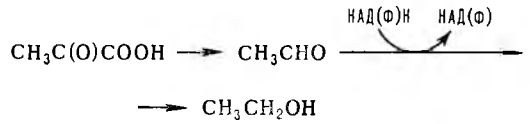
Смесевые ВВ. Такие смеси могут и не содержать индивидуальные ВВ. Важнейшие группы смесевых Б. в. в.: сплавы нитросоединений (напр., тротила с динитронафталином, гексогеном, тринитроксилолом) и мех. смеси нитросоединений или их сплавов с др. в-вами или порошкообразным Al (используются гл. обр. для снаряжения боеприпасов); аммониты – смеси NH_4NO_3 с нитросоединениями (напр., аммотолы); смеси на основе жидких нитратов (нитроглицериновые ВВ, динамиты), в состав к-рых входят также окислители (азотнокислые соли) и горючие в-ва (применяют только для промышленных взрывных работ, т. к. для снаряжения боеприпасов они не пригодны из-за большой чувствительности к механическим воздействиям); смеси хлоратов или перхлоратов с нитросоединениями и др. (возможность применения для снаряжения боеприпасов сильно ограничена из-за большой чувствительности к удару).

В состав смесей, состоящих из невзрывчатых компонентов, входят горючие в-ва и соед., содержащие значит. кол-во кислорода или др. окислителя. Взрыв в этом случае заключается в окислении элементов, входящих в горючее в-во, окислителем. К таким Б. в. в. относятся: смеси на основе жидких окислителей – O_2 [оксиликвиты, представляющие собой патроны из горючего компонента – поглотителя (чаще всего измельченной древесной коры), пропитанного жидким O_2], а также на основе N_2O_4 или конц. HNO_3; смеси твердого окислителя с горючими в-вами (напр., NH_4NO_3 с дизельным топливом). *Е. Ю. Орлова.*

БРОЖЕ́НИЕ, ферментативное расщепление органических веществ, преимущественно углеводов. Может осуществляться в организме животных, растений и мн. микроорганизмов без участия или с участием O_2 (соотв. анаэробное или аэробное Б.).

В результате окислит.-восстановит. р-ций при Б. освобождается энергия (гл. обр. в виде АТФ) и образуются соед., необходимые для жизнедеятельности организма. Некрые бактерии, микроскопич. грибы и простейшие растут, используя только ту энергию, к-рая освобождается при Б. Общий промежут. продукт у мн. видов Б. – пировиноградная к-та $CH_3C(O)COOH$, образование к-рой из углеводов в большинстве случаев протекает таким же путем, как в *гликолизе*. Нек-рые виды Б., происходящие анаэробно под действием микроорганизмов, имеют важное практич. значение.

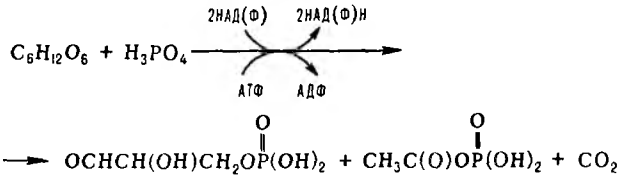
Спиртовое Б. осуществляется обычно с помощью дрожжей рода Saccharomyces и бактерий рода Zimomonas по схеме:



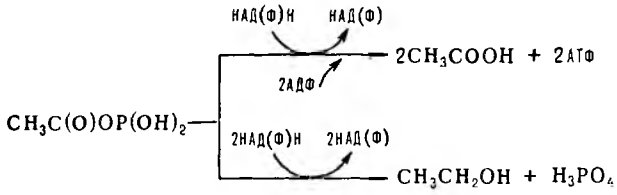
где НАД(Ф)Н и НАД(Ф) – соотв. восстановленная или окисленная формы никотинамидадениндинуклеотида или ни-

котинамидадениндинуклеотидфосфата. Первая стадия процесса катализируется фермеитом пируватдекарбоксилазой, вторая – алкогольдегидрогеназой. Этот вид Б. используют для пром. получения этанола, а также в виноделии, пивоварении и при подготовке теста в хлебопекарной пром-сти. В присут. O_2 спиртовое Б. замедляется или прекращается и дрожжи получают энергию для жизнедеятельности в результате дыхания.

Молочнокислое Б. вызывается бактериями родов Lactobacillus и Streptococcus. При гомоферментативном типе Б. молочная к-та образуется непосредственно из пировиноградиой в НАД-зависимой р-ции, катализируемой лактатдегидрогеназой. При гетероферментативном Б. метаболизм глюкозы до глицеральдегид-3-фосфата осуществляется по фосфоглюконатному пути по схеме:



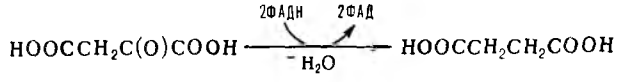
где АТФ – аденозинтрифосфат, АДФ – аденозиндифосфат. Затем глицеральдегид-3-фосфат по тому же пути, как в гликолизе, окисляется до молочной к-ты. Образующийся смешанный ангидрид уксусной и фосфорной к-т превращается в уксусную к-ту или восстанавливается до этанола:



Молочнокислое Б. играет важную роль при получении разл. молочных продуктов (кефира, простокваши и др.), квашении овощей, силосовании кормов в с. х-ве; гомоферментативный процесс используют для пром. синтеза молочной к-ты.

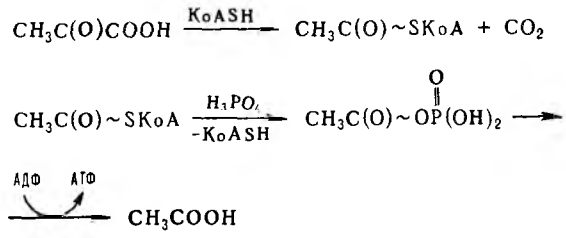
Пропионовокислое Б. идет под действием пропионовокислых бактерий:

$$CH_3C(O)COOH + HOOCCH(CH_3)C(O)\sim SKoA \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3CH_2C(O)\sim SKoA + HOOCCH_2C(O)COOH$$



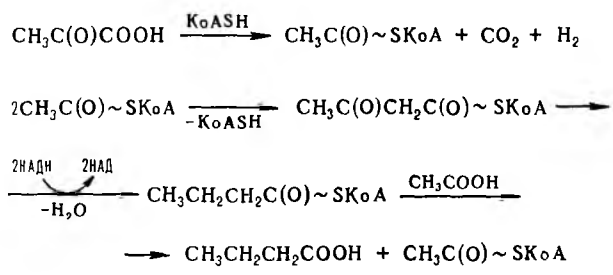
$$CH_3CH_2C(O)\sim SKoA + HOOCCH_2CH_2COOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3CH_2COOH + HOOCCH_2CH_2C(O)\sim SKoA$$

где SKoA – остаток кофермента А (KoASH), ФАДН и ФАД – соотв. восстановленная и окисленная формы флавинадениндинуклеотида, ~ высокоэргич. связь. Синтез пропионил-КоА катализируется метилмалонил-КоА-карбоксилтрансферазой (кофермент – биотин), а пропионовой к-ты – транстиоэстеразой. Образующийся сукцинил-КоА под действием L-метилмалонил-КоА-мутазы (кофермент – витамин B_{12}) превращается в метилмалонил-КоА, к-рый снова вовлекается в процесс. Параллельно с основными р-циями под действием пируватдегидрогеназы происходит окислит. декарбоксилирование пировиноградной к-ты:

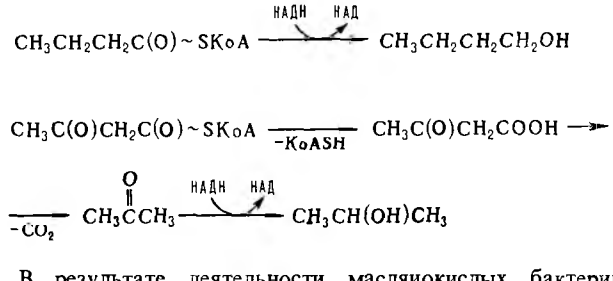


Пропионовокислое Б. используется в молочной пром-сти при изготовлении ми. твердых сыров.

Маслянокислое Б. осуществляется под действием спорообразующих бактерий рода Clostridium по схеме:



Синтез ацетил-КоА катализируется комплексом ферментов с участием ферродоксина и тиаминдифосфата (тиаминпирофосфата). Из промежут. продуктов нек-рые маслянокислые бактерии сиитезируют бутанол, ацетон и изопропанол (т. н. ацетоно-бутиловое Б.):



В результате деятельности масляиокислых бактерий Clostridium Kluyreri возможен синтез масляиой к-ты из этанола и уксусной или пропионовой к-ты. Механизм р-ции связан с окислением этанола до $CH_3C(O)\sim SKoA$, к-рый превращается в масляную к-ту. Капроновая к-та образуется в результате взаимод. бутирил-КоА с ацетил-КоА.

Маслянокислое Б. приводит к порче пищ. продуктов, вспучиванию сыра и банок с консервами. Раньше использовалось для получения масляной к-ты, бутилового спирта и ацетона.

Метановое Б. начинается с разложения сложных в-в (напр., целлюлозы) до одио- или двууглеродных молекул (CO_2, HCOOH, CH_3COOH и др.), к-рое осуществляют микроорганизмы, живущие в симбиозе с метанообразующими бактериями. Последние сиитезируют метан по схеме:

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$
$$4HCOOH \rightarrow CH_4 + 3CO_2 + 2H_2O$$
$$3CH_3OH \rightarrow 3CH_4 + CO_2 + 2H_2O$$
$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$$

Восстановление CO_2 до группы CH_3 происходит с участием тетрагидрофолиевой к-ты (ТГФ), затем группа CH_3 переносится на витамин B_{12}, где с участием НАДН и АТФ восстанавливается до CH_4. В восстановлении др. субстратов ТГФ не участвует.

Метановое Б. в природе происходит в заболоченных водоемах. Используется в пром. и бытовых очистных сооружениях для обезвреживания орг. в-в сточных вод. Образующийся при этом метаи (гл. обр. в смеси с CO_2) используется как топливо.

При аэробном Б. образующийся из пировиноградной к-ты ацетил-КоА конденсируется со щавелевоуксусной к-той с образованием лимонной, к-рая претерпевает дальнейшие превращения в цикле трикарбоновых к-т. Суммарное ур-ние этого процесса:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 + 38АДФ + 38H_3PO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 38АТФ$$

Продуктами аэробного Б. могут быть метаболиты цикла трикарбоновых к-т: лимониая, янтарная, фумаровая и др. В норме они ие иакапливаются, однако имеются штаммы, гл. обр. микромицетов, способиые накапливать эти соед. в больших кол-вах. Напр., при лимоннокислом Б. выход продукта может достигать 70%, что обусловлено повыш. активностью в микроорганизме цитратсинтетазы. Интенсивное накоплеиие фумаровой к-ты происходит при функционировании цикла трикарбоновых к-т и глиоксилатного цикла.

Под действием нек-рых аэробных микроорганизмов происходит Б., при к-ром углеродный скелет субстрата не подвергается изменениям. К такому виду Б., в частности, относится образоваиие уксусной к-ты из этанола (уксуснокислое Б.) под действием уксуснокислых бактерий:

$$6CH_3CH_2OH + 3CH_3COOH \xrightarrow{2НАД \quad 2НАДН} \rightarrow 3CH_3CH_2CH_2COOH + CH_3(CH_2)_4COOH + 4H_2O + 2H_2$$

$$CH_3CH_2OH + O_2 \xrightarrow{6АДФ \quad 6АТФ} CH_3COOH + H_2O$$

См. также *Гидролизные производства.*

Лит.: Кретович В. Л., Биохимия растеиий, М., 1980, с. 197–224; Брухман Э. Э., Прикладная биохимия, пер. с ием., М., 1981, с. 152–291; Готтшалк Г., Метаболизм бактерий, пер. с англ., М., 1982, с. 186–250; Безбородов А. М., Биохимические осиовы микробиологического сиитеза, М., 1984, с. 173–82. *А. М. Безбородов.*

БРОМ (от греч. brômos – зловоние; название связано с неприятным запахом Б.; лат. Bromum) Br, хим. элемент VII гр. периодич. системы, ат. н. 35, ат. м. 79,904; относится к *галогенам.* Прир. Б. состоит из стабильных изотопов ^{79}Br (50,56%) и ^{81}Br (49,44%). Конфигурация внеш. электронной оболочки $4s^24p^5$; степени окислеиия -1 (бромиды), $+1$ (гипобромиты), $+3$ (бромиты), $+5$ (броматы) и $+7$ (перброматы); энергия ионизации при последоват. переходе от Br^0 до Br^{7+} соотв. 11,84, 21,80, 35,90, 47,3, 59,7, 88,6, 109,0, 192,8 эВ; электроотрицательность по Полингу 2,8; атомный радиус 0,119 нм, ионные радиусы Br^- (6), Br^{3+} (4), Br^{5+} (3), Br^{7+} (6), Br^{7+} (4) соотв. 0,182, 0,073, 0,045, 0,053, 0,039 нм (в скобках указано координац. число).

Молекула Б. двухатомна (в парах обнаружены молекулы Br_4), длина связи в молекуле 0,228 нм; энергия диссоциации 190,0 кДж/моль, степень диссоциации 0,16% при 800 °С и 18,3% при 1284 °С.

Содержание Б. в земной коре $1,6 \cdot 10^{-4}$% по массе (10^{15}–10^{16} т). Собственно миисралы бромаргирит AgBr и эмболит Ag(Cl, Br) редки. Б. находится в природе в рассеянном состоянии, являясь постояниым спутииком хлора. Соли Б. легко выщелачиваются и накапливаются в морской воде (0,065% по массе), рассолах соляных озер (до 0,2%) и в подземных рассолах (до 0,1%), обычно связаниых с соляными и нефтяными месторождениями. В виде изоморфной примеси Б. содержится в поваренной соли NaCl (0,005–0,03% по массе), сильвине KCl (0,02–0,1%), карналлите $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,1–0,39), бишофите $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (до 0,6%).

Свойства. При обычных условиях Б. – тяжелая жидкость с резким запахом, в отраженном свете темно-фиолетового, почти черного цвета, в проходящем – темно-красного; легко образует желто-бурые пары; т. пл. $-7,25$ °С, т. кип. 59,2 °С. Твердый Б. – красио-коричневые игольчатые кристаллы со слабым металлич. блеском, к-рые при -252 °С становятся бесцветными. Б. кристаллизуется в ромбич. системе, $a = 0,448$ нм, $b = 0,667$ нм, $c = 0,872$ нм, $z = 4$, пространств. группа *Ccma.* Плотн. твердого Б. 4,073 г/см^3 ($-7,3$ °С), жидкого – 3,1055 г/см^3 (25 °С); $t_{крит}$ 315 °С, $p_{крит}$ 10,0 МПа, $d_{крит}$ 1,26 г/см^3; ур-ние температурной зависимости давления пара над жидким Б.: $\lg p\,(Па) = -2047,75/T - 0,006100T + 0,9589 \cdot \lg T + 10,76568$; C_p^0 75,69 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 10,58 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 30,86 кДж/моль; S^0_{298} 152,0, для газообразного 245,37 Дж/(моль·К); температурный коэф. объемного расширеиия $11,0 \cdot 10^{-4}$ К$^{-1}$ (273–332 К); теплопроводность 4,5 (25 °С), газообразиого 0,21 Вт/(м·К) при 59 °С; ρ $7,69 \cdot 10^{12}$ Ом·см; ε 3,148; стандартный электродный потенциал в водном р-ре (Br_2/Br^-) $+1,065$ В; ур-ние температурной зависимости вязкости для жидкого Б.: $\eta = 1,241 \cdot 10^{-3}\ (1 + 0,01225t + 2,721 \cdot 10^{-6}t^2)$ (Па·с); γ $1,5 \cdot 10^{-3}$ Па (20 °С). Молекулярный Б. диамагнитен. Для спектра Б. характерна широкая полоса поглощения в видимой и УФ-области с максимумом при 420 нм; n_D^{15} 1,659.

Б. раств. в воде (3,58 г в 100 г при 20 °С), в присут. хлоридов и особенно бромидов р-римость повышается, а в присут. сульфатов понижается; ниже 5,84 °С из водных р-ров осаждаются гранатово-красные кристаллы октагидрата. Р-римость воды в жидком Б. составляет 0,05% по массе. В водных р-рах Б. частично гидролизуется: $Br_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + Br^- + HBrO$; коистаита равиовесия $K_р = 5,8 \cdot 10^{-9}$ (25 °С). Насыщенный водный р-р Б. в воде наз. бромной водой. В конц. H_2SO_4 и H_3PO_4 Б. раств. слабо. В р-рах щелочей на холоду образует бромид и гипобромит соответствующего металла, а при повышенных т-рах – бромид и бромат. Б. смешивается во всех отношениях с большинством орг. р-рителей.

По реакц. способности Б. занимает промежут. положение между Cl_2 и I_2. С др. галогенами образует неустойчивые BrF_3 (т. пл. 8,8 °С, т. кип. 127 °С), BrF_5 (т. пл. $-61,3$ °С, т. кип. 40,5 °С), BrCl (т. пл. ок. -66 °С, т. кип. ок. -5 °С с разл.) и IBr (т. пл. 41 °С, т. кип. 116 °С), отличающиеся высокой хим. активностью (см. *Межгалогенные соединения*). С O_2 и N_2 Б. непосредственно не реагирует даже при повышеиных т-рах, его нестойкие соед. с этими элементами (Br_2O, BrO_2, Br_3O_8, $NBr_3 \cdot 6NH_3$) получают косвенными методами. Б. не реагирует также с углеродом. При взаимод. с S, Se, Te, P, As и Sb образуются соответствующие бромиды: S_2Br_2, PBr_3, PBr_5, неустойчивые $SeBr_4$ и Se_2Br_2, $TeBr_4$, $AsBr_3$, $SbBr_3$. Бор и Si образуют с Б. при нагревании BBr_3 и $SiBr_4$.

Нек-рые металлы (напр., K, Al) энергично взаимод. с сухим Б., но в большинстве случаев из-за образования на пов-сти защитной пленки бромида, нерастворимого в Б., р-ция энергично идет только в присут. воды, растворяющей пленку. Стойки к действию Б. Pt и Ta, в меньшей степени – Ag, Pb и Ti. С H_2 при нагр. Б. образует *бромистый водород.*

Б. – сильный окислитель, он окисляет в водных р-рах I^- до I, сульфиты и тиосульфаты – до сульфатов, нитриты – до нитратов, NH_3 до N_2. Ион Br^- в водных р-рах бромидов окисляется Cl_2, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2 до Br_2. Из р-ций Б. с орг. соед. наиб. характерны присоединение по кратным связям и замещение водорода (обычно в присут. кат. или при действии света). Ниже приводятся сведения о нек-рых соед. Б.

Б. образует ряд кислородсодержащих к-т. Бромноватистая к-та HBrO существует только в разбавл. водных р-рах; является слабой к-той (pK_a 8,69); сильный окислитель; при стоянии диспропорционирует на HBr и $HBrO_3$, в присут. кат. (Pt, Fe) или под действием света разлагается с выделением O_2; получают гидролизом Br_2.

Бромистая к-та $HBrO_2$ существует только в водных р-рах; в течение 4 ч полностью разлагается; м. б. получена взаимод. $AgNO_3$ с Br_2 в воде. Бромноватая к-та $HBrO_3$ существует только в водных р-рах, к-рые м. б. сконцентрированы в вакууме до концентрации 50%; при стоянии и нагревании разлагается; сильная к-та, окислитель; получают при окислении Б. хлором в воде или разложением $Ba(BrO_3)_2$ серной к-той. Бромная к-та $HBrO_4$ известна в водных р-рах, к-рые можно сконцентрировать в вакууме до концентрации 80%; при нагр. разлагается; сильная к-та; в коиц. р-рах сильный окислитель; м. б. получена пропусканием р-ра $KBrO_4$ через H^+-катионит.

Соли HBrO (гипобромиты) устойчивы в щелочных р-рах; при pH < 9 и при нагр. превращаются в броматы; в щелочиой среде являются сильными окислителями; получают взаимод. Б. со щелочами на холоду. Гипобромит Na получают в виде пеита- и октагидратов, K – в виде тригидрата; желтые кристаллы; разлагаются ок. 0 °C; применяются в аиалит. химии как реагенты для определения, напр., NH_3, аминов. Соли $HBrO_2$ (бромиты) – кристаллы; устойчивы при обычных условиях; разлагаются при нагр; в нейтральной среде – мягкие окислители; получают взаимод. Б. со щелочами при строго контролируемых pH, т-ре и концентрации; $NaBrO_2 \cdot 3H_2O$ – желтые кристаллы; обезвоживается в вакууме при 200 °C; выше 200 °C разлагается на NaBr и O_2; применяется для расшлихтовки тканей (удаления крахмала).

Соли $HBrO_3$ (броматы) – бесцв. кристаллы; устойчивы при обычных условиях; броматы щелочных металлов разлагаются при нагр. по схеме $MBrO_3 \rightarrow MBr + 1{,}5O_2$, др. металлов – по схеме $M(BrO_3)_2 \rightarrow MO + Br_2 + 2{,}5O_2$. Для $NaBrO_3$ т. пл. 380 °C; плотн. 3,34 г/см³; р-римость в воде (г в 100 г) – 36,4 (20 °C), 90,8 (100 °C). Для $KBrO_3$ плотн. 3,25 г/см³; разлагается при 400 °C; р-римость в воде (г в 100 г) – 6,9 (20 °C), 49,7 (100 °C). Броматы Na и K получают электрохим. или хим. (действием Cl_2) окислением NaBr или KBr, а также взаимод. Б. с NaOH или KOH. Примеияются в бромат ометрии. $Ba(BrO_3)_2$ кристаллизуется из водных р-ров в виде дигидрата; раств. в воде (0,657 г безводной соли в 100 г при 20 °C); получают обменной р-цией броматов щелочиых металлов с $BaCl_2$; используется для получения $HBrO_3$.

Соли $HBrO_4$ (перброматы) – кристаллы, стабильны в обычных условиях, выше 250 °C разлагаются (напр., $2KBrO_4 \rightarrow O_2 + 2KBrO_3$); хорошо раств. в воде; умеренные окислители; получают окислением броматов Na или K фтором в щелочной среде.

Известны оксифториды Б. – сильные окислители и фторирующие агенты. Пербромилфторид (триоксимоиофторид брома) BrO_3F – бесцв. газ; т. пл. – 110,35 °C, т. кип. 2,35 °C; плотн. жидкости 2,2 г/см³; ур-ние температурной зависимости давлеиия пара: $\lg p$(мм рт. ст.) = 17,6986 – – 3048,45/T (188–292 K); $\Delta H^0_{обр}$ 137,4 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 25,3 кДж/моль; S^0_{298} 298,7 Дж/(моль·K). В отсутствие влаги устойчив, в воде полностью гидролизуется до $HBrO_4$ и HF. Получают действием SbF_5 на $KBrO_4$ в среде плавиковой к-ты.

Бромилфторид (диоксомонофторид брома) BrO_2F – бесцв. летучая жидкость; т. пл. – 9 °C, для газа C^0_p 62,898 Дж/(моль·K), S^0_{298} 294,11 Дж/(моль·K). Выше 52 °C разлагается на BrF_3, Br_2 и O_2. В воде бурно гидролизуется до $HBrO_3$ и HF. С фторидами щелочных металлов дает соли с аиионом $BrO_2F_2^-$, с сильными к-тами Льюиса – соли с катионом бромила, напр. $BrO_2^+SbF_6^-$. Получают р-цией BrF_5 с $KBrO_3$ в жидком HF или гидролизом BrF_5 при низких т-рах.

Окситрифторид брома (бромозил трифторид) $BrOF_3$ – бесцв. жидкость; т. пл. ок. 0 °C, при 25 °C давление пара 6,65 Па При комнатиой т-ре медленно разлагается на BrF_3 и O_2. С донорами иона F^- дает устойчивые кристаллич. соли типа $K^+BrOF_4^-$, с акцепторами F – соли с катионом $OBrF_2^+$, напр. $OBrF_2^+AsF_6^-$. Получают реакцией O_2AsF_6 с $KBrOF_4$ или действием KrF_2 на BrO_2F.

Получение. Для получения Б. используют морскую воду, озерные и подземные рассолы, а также щелока калийного произ-ва (концеитрация Б. до 4–5 кг/м³), содержащие Б. в виде Br^-. Б. выделяют пропусканием Cl_2 с послед. отгонкой с водяным паром (при концентрации Б. в р-ре более 1 кг/м³) или воздухом в иасадочных колоннах из керамики, стекла или Ti. Р-ры, имеющие щелочиую р-цию, предварительно подкисляют (обычио H_2SO_4) до pH 2,5–3,0. В верхнюю часть колонны подается подогретый реакционный р-р, снизу – водяной пар и неск. выше – Cl_2. Пары, выходящие из колонны, конденсируют. Далее Б. отделяют от воды и очищают от примесей Cl_2 и орг. соед. ректификацией. Применение воздуха вместо водяного пара позволяет использовать р-ры с содержаиием Б. менее 1 кг/м³. Р-р после обработки Cl_2 подают в верхнюю часть колонны, снизу – воздух. Из образовавшейся бромвоздушной смеси Б. улавливают р-ром $FeBr_2$; получаемый при этом $FeBr_3$ восстанавливают железными стружками до $FeBr_2$. По др. способу к бромовоздушной смеси добавляют SO_2, к-рый в присут. паров воды образует с Б. смесь HBr и H_2SO_4; Б. выделяют действием Cl_2. Для поглощения Б. могут быть использованы р-ры NaOH или Na_2CO_3 ($3Na_2CO_3 + 3Br_2 = 5NaBr + + NaBrO_3 + 3CO_2$). В этом случае Б. выделяют действием H_2SO_4. Остаточный Б. в отработанных р-рах обезвреживают $Na_2S_2O_3$.

Определение. Качественно Б. обнаруживают по красно-фиолетовому окрашиванию фуксина, розовому – эозина, желтому – слоя орг. р-рителя (напр., CCl_4), а также р-цией с флуоресцеином. Количеств. анализ осуществляют иодометрически, аргентометрически, меркуриметрически, а также потенциометрич. титрованием.

Применение. Б. используют для получения бромсодержащих неорг. (напр., NaBr, KBr, HBr) и орг. соед. (ок. половины производимого Br_2 – в произ-ве $C_2H_4Br_2$), Б. и бромиую воду применяют в аналит. химии, напр. для кулонометрич. определения As^{3+}, Sb^{3+}, V^{4+}, а также для качеств. и количеств. анализа орг. соединений.

Мировое произ-во Б. (без СССР) ок 300 тыс. т/год (1980). Главные производители: США, СССР, Великобритаиия, Израиль, Франция, ГДР, ФРГ, Италия.

Б. ядовит. При работе с ним пользуются противогазом, перчатками и спецодеждой. При содержании Б. в воздухе ок. 0,001% наблюдаются раздражение слизистых оболочек, головокружение, кровотечение из носа, при 0,02% – удушье, спазмы и заболевание дыхат. путей. ПДК 0,5 мг/м³. Попадание жидкого Б. на кожу вызывает зуд, при длительном действии образуются медленно заживающие язвы. При отравлении Б. пострадавшего нужно вывести на свежий воздух, дать теплое молоко с содой. Кожа, обожженная Б., промывается миогократно водой и р-ром Na_2CO_3, смазывается мазью, содержащей $NaHCO_3$.

Б. открыт в 1826 Ж. Баларом.

Лит. Позин М Е, Технология мииеральных солей, 4 изд., ч 1, Л., 1974, с 206–36, Ксензеико В И, Стасиневич Д С, Химия и технология брома, иода и их соединений, М., 1979 Егоров Л Ф, Осыка В Г, Пивоваров М Д, Технология получения бромжелеза из природных рассолов, М., 1979, Полянский Н Г, Аиалитическая химия брома, М., 1980, Bromine and its compounds, ed by Z E Jolles, L., 1966, Comprehensive inorganic chemistry, v 2, Oxf., 1973

В И Ксензенко, Д С Стасиневич

БРОМАТОМЕТРИЯ, титриметрич. метод определения восстановителей, а также орг. соед., вступающих с бромом в р-ции присоединения или замещения. Основана на примеиении солянокислого р-ра $KBrO_3$ с известным титром.

При титроваиии восстановителей бромат превращается в бромид по схеме: $BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftarrows Br^- + 3H_2O$ (стаидартный электродный потенциал + 1,45 В). Для ускорения процесса анализируемые р-ры иногда нагревают до 40–70 °C или добавляют к ним катализаторы, напр. соли Hg(II), Mn(II). Коиечиую точку титрования устанавливают с помощью окислит.-восстановит индикаторов (метилового оранжевого, метилового красного, α-нафтофлавона, хинолинового желтого и др.), по появлению желтой окраски брома, образующегося при взаимод. избытка BrO_3^- с Br^-, а также потеициометрически или фотометрически. Метод

применяют для определения восстановителей – As(III), Sb(III), Tl(I), Sn(II), Cu(I), Fe(II), H_2O_2, гидразина, гидроксиламина, тиомочевины, аскорбиновой и щавелевой к-т и др.

Титрование орг. соед. ведут при избытке KBr, к-рый предварительно добавляют в р-р титраита (бромид-броматная смесь) или в анализируемый р-р. При этом с определяемым в-вом взаимод. бром, образующийся из BrO_3^- и Br^- по ур-нию: $BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightleftarrows 3Br_2 + 3H_2O$. Поэтому этот вариант Б. (наз. также бромид-броматометрией) иногда относят к бромометрии, т.е. к методу, основанному на применении стандартного р-ра Br_2.

Если орг. в-во медленно взаимод. с выделяющимся Br_2, к анализируемому р-ру прибавляют избыток бромид-броматной смеси и подкисляют; после завершения бромирования избыток Br_2 оттитровывают р-ром $Na_2S_2O_3$ в присут. KI и крахмала в кач-ве индикатора или определяют обратным арсенитометрич. методом. Последний основан на окислении AsO_2^- по схеме: $AsO_2^- + 3H_2O - 2e \rightleftarrows AsO_4^{3-} + 4H^+$ (стандартный электродный потенциал – 0,56 В). В этом случае к анализируемому р-ру, содержащему своб. бром, добавляют стандартный р-р $NaAsO_2$, избыток к-рого оттитровывают броматом в присут. метилового оранжевого или метилового красного. Иногда для определения избытка брома к р-ру добавляют избыток KI и оттитровывают выделившийся иод р-ром $Na_2S_2O_3$.

Бромид-броматометрию применяют для определения фенола, крезола, анилина, резорцина, салициловой к-ты, 8-гидроксихинолина, ненасыщенных соед. (см. также *Бромное число*), а также для косвенного определения катионов Al, Mg, Mn(II), Ca, Ni, Co, Cu(II), Cd, Fe(III), La(III) и др., образующих с 8-гидроксихиноли́ном нерастворимые в воде комплексные соед., к-рые отделяют, растворяют в к-те и оттитровывают выделившийся 8-гидроксихиноли́н.

Т. М. Малютина.

БРОМА́ТЫ, см. *Бром.*

БРОМБЕНЗИЛЦИА́НИД (фенилбромацетонитрил, си-эй, CA) $C_6H_5CH(Br)CN$, мол. м. 196,06; кристаллы от желтоватого до слабо розового цвета; т. пл. 25,4 °С, т. кип. 242 °С (разл.); плотн. 1,516 г/см³; летучесть 0,13 мг/л (20 °С). В воде практически не раств., хорошо раств. в галогеналканах, кетонах, этаноле, бензоле, эфире.

Химически стоек. Водой гидролизуется медленно; в щелочной среде при нагр. р-ция ускоряется. При взаимод. со спиртовыми р-рами щелочей быстро превращается в соли дифенилмалеиновой к-ты: $2C_6H_5CH(Br)CN + 4NaOH \rightarrow C_6H_5C(COONa)=C(COONa)C_6H_5 + 2NH_3 + 2NaBr$; с Na_2S в водно-спиртовых р-рах реагирует с образованием нетоксичных продуктов (эти р-ции м. б. использованы для дегазации Б.). Устойчив к действию окислителей. Галогениды тяжелых металлов катализируют разложение Б. Металлы (кроме Pb) при контакте с Б. корродируют.

Получают по р-ции: $C_6H_5CH_2Cl \xrightarrow{NaCl} C_6H_5CH_2CN \xrightarrow{Br_2} C_6H_5CH(Br)CN$.

Б.– лакриматор (раздражает глаза) с порогом слезоточивого действия 0,00015–0,0003 мг/л, непереносимая концентрация 0,004 мг/л при экспозиции 2 мин, ICt_{50} 0,08–0,09 мг·мин/л, LCt_{50} 3,5 мг·мин/л. Защита от Б.– противогаз. В конце 1-й мировой войны Б. был предложен в кач-ве ОВ.

Практич. применения не нашел.

В. И. Емельянов.

БРОМБЕНЗО́ЛЫ $C_6H_{6-n}Br_n$ ($n = 1 - 6$). Практич. интерес представляют бромбензол, 1,2- и 1,4-дибромбензолы.

Бромбензол (фенилбромид) C_6H_5Br, мол. м. 157,02; бесцв. жидкость (см. табл.); $\Delta H^0_{исп}$ 241,28 кДж/кг; не раств. в воде, смешивается с эфиром, хлороформом, бензолом и др. При повыш. т-ре обменивает бром на др. атомы и группы: при взаимод. с NaOH (300–370 °С) – на OH-группу, при нагр. с KCN или CuCN (200 °С) – на CN-группу, при р-ции с Na_2SO_3 или солями жирных к-т (кат.– соли Cu; 200 °С) – соотв. на сульфо- или ацильную группу. При нагр. бромбензола с Na в смеси эфира с бензолом образуется дифенил; с Mg легко получается C_6H_5MgBr (выход 90%), с Li – фениллитий C_6H_5Li, с HNO_3 или H_2SO_4 – соотв. бромнитробензолы и бромсульфокислоты.

СВОЙСТВА БРОМБЕНЗОЛОВ

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	$d_4(t)$	$n_D(t)$
Бромбензол	– 30,6	156,1	1,4951 (20°С) 1,5219 (0°С)	1,5572 (20°С)
1,2-Дибромбензол	6,7	224	1,9557 (20,5°С)	1,6081 (20°С)
1,4-Дибромбензол	86,9	218–219 (возг.)	2,261 (17°С)	1,5743 (99,3°С)

Дибромбензолы $C_6H_4Br_2$, мол. м. 235,92; не раств. в воде, раств. в спиртах, эфирах, ацетоне, CS_2 и др.

В пром-сти бромбензол получают жидкофазным бромированием бензола на холоду в присут. железных стружек (побочные продукты – 1,2 и 1,4-дибромбензолы); при избытке брома получают дибромбензолы. Бромбензол – р-ритель; применяется для получения реактива Гриньяра, дифеиила и др.; 1,2-дибромбеизол – трансформаторное масло, р-ритель жиров, восков; 1,4-дибромбензол используется для синтеза красителей, лек. ср-в и др. Для бромбензола т. всп. 30 °С, т. самовоспл. 545 °С.

Г. В. Моцарев.

БРОМИ́ДЫ, см. *Галогениды.*

БРОМИ́РОВАНИЕ, см. *Галогенирование.*

БРОМИ́СТЫЙ ВОДОРО́Д HBr, бесцв. газ с резким запахом, сильно дымящий на воздухе; т. пл. – 86,91 °С, т. кип. – 66,7 °С; плотн. жидкого HBr 2,17 г/см³ (– 68 °С); $\Delta H^0_{пл}$ 2,3 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 17,61 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 34,1 кДж/моль; S^0_{298} 198,6 Дж/(моль·К); $t_{крит}$ 90,0 °С, $p_{крит}$ 8,54 МПа; давление пара (в МПа): 1,73 (12 °С), 2,41 (26 °С), 4,07 (50 °С). Термически устойчив: степень диссоциации при 1000 °С 0,5%, при 1220 °С 1,1%. Связь H—Br полярна, дипольный момент $0,79 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Р-римость (г в 100 г воды): 221 (0 °С), 193 (25 °С), 130 (100 °С). Для азеотропной смеси (47,63% HBr) т. кип. 124,3 °С.

Водный р-р HBr (бромистоводородная к-та) – одна из самых сильных к-т ($pK_a - 9$; в р-ре HBr полностью диссоциирован); d_4^{20} для р-ров разл. концентрации: 1,0723 (10%), 1,2580 (30%), 1,5173 (50%), 1,7675 (65%). Сильный восстановитель, медленно окисляется, выделяя Br_2 даже при стоянии на воздухе; образует соли – бромиды. HBr получают: взаимод. паров Br_2 с H_2 при 500–550 °С в присут. платинированного асбеста; как побочный продукт при синтезе бромпроизводных орг. соед.; взаимод. Br_2 с SO_2 или S в присут. воды.

Б. в. и бромистоводородную к-ту используют для получения бромпроизводных орг. и неорг. соед., а Б. в. также как катализатор орг. р-ций.

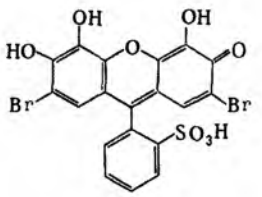
Б. в. токсичен, при попадании на кожу вызывает зуд и воспаление. ПДК 10 мг/м³.

БРО́МНОЕ ЧИСЛО́, масса брома (в г), присоединяющегося к 100 г орг. в-ва. Характеризует степень ненасыщенности орг. соединений. Для бромирования применяют р-ры Br_2 в воде, а также в орг. р-рителях – CH_3COOH, CCl_4 или $CHCl_3$. Используют также смесь солей $KBrO_3$ и KBr, к-рые в кислой среде образуют Br_2. После завершения бромирования прибавляют избыток KI и оттитровывают р-ром $Na_2S_2O_3$ иод, выделившийся при взаимод. с непрореагировавшим Br_2. Рассчитывают по ф-ле: $Б.ч. = 0,799(V_2 - V_1)/a$, где V_2 и V_1 – объемы (в мл) 0,1 н. р-ра $Na_2S_2O_3$, пошедшие на титрование соотв. в холостом опыте и в опыте с пробой, a – навеска в-ва (в г). Иногда Б. ч. определяют кулоиометрич. титрованием. Ошибки возможны при неполном присоединении Br_2 (напр., вследствие пространств. затруднений при анализе олефинов разветвленного строения) или при побочных р-циях замещения. В последнем случае вводят поправку, определяя кол-во образовавшихся ионов Br^-

Б. ч. служит, в частности, для оценки кол-ва ненасыщенных примесей в насыщениых полимерах.

Лит Черонис Н Д, Ма Т С, Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа, М, 1973, пер с англ, с 336 *Е А Бондаревская*

БРОМПИРОГАЛЛОВЫЙ КРАСНЫЙ [дибромпирогаллолсульфофталеин; 2,7-дибром-4,5,6-тригидрокси-9-(2-сульфофенил)-3*H*-ксантеи-3-он; БПК], мол. м. 558,16; зеленовато-коричневые кристаллы, раств. в воде, этаноле, ацетоне.



Амфотерен: pK_a для БПК и его одио- и двухзарядного аиона соотв. 4,2, 8,9 и 11,0 (25 °С). В спектрах поглощения $\lambda_{макс}$ 475–480 нм (в 5 М H_2SO_4), 558–564 нм (при pH 6,3–7,0), 596–600 нм (в 1 М NaOH). БПК – реагент для избирательного фотометрич. определения Ag(I) при pH 7 и Nb(V) при pH 5,8–6,4 с пределами обнаружения соотв. 0,02 и 0,1 мкг/мл; комплекс Ag имеет максимум поглощения при 635 нм (ε_{635} $5{,}1\cdot10^4$), комплекс Nb – при 610 нм. С помощью БПК фотометрически определяют также микрограммовые кол-ва РЗЭ, Zr(IV), Sb(III).

Лит Аитонович В П., Суворова Е Н, в ки Физико-химические методы анализа, в 3, Горький, 1978, с 9–25 *В П Антонович*

β-БРОМСТИРО́Л [(2-бромвинил)беизол; 1-фенил-2-бромэтилен] $C_6H_5CH{=}CHBr$, мол. м. 183,05. Существует в виде двух геом. изомеров. Практич. зиачение имеет *транс*-β-Б – желтоватая жидкость, приобретающая при разбавлении сильный запах гиацинта; т. пл. 7 °С, т. кип. 219–221 °С; d_4^{20} 1,427–1,430; n_D^{20} 1,6093, раств. в эганоле, не раств в воде. Устойчив к действию водных р-ров щелочей; при 130–135 °С реагирует со спиртовым р-ром щелочи, образуя фенилацетилен. Получают из коричиой к-ты и Br_2 в неполярных р-рителях:

$$C_6H_5CH{=}CHCOOH \xrightarrow{Br_2} C_6H_5CHBrCHBrCOOH \rightarrow$$

$$\xrightarrow{t^\circ,\ Na_2CO_3} \textit{транс}\text{-β-Б.}$$

транс-β-Б.– душистое в-во, применяемое гл. обр для ароматизации мыла, а также в парфюмерии

цис-β-Б.– бесцв. жидкость; т пл. – 7,5 °С, т. кип. 108 °С/26 мм рт.ст.; d_4^{20} 1,427; n_D^{20} 1,5590; раств. в этаноле и др. орг. р-рителях, не раств. в воде. Получают нагреванием бромбензальацетофенона $C_6H_5CH{=}CBrCOC_6H_5$ с порошкообразным NaOH.

Для *транс*-β-Б. т. всп. 79 °С. $ЛД_{50}$ 1,25 мг/кг (крысы, перорально). *Л А Хеифиц*

N-БРОМСУКЦИНИМИ́Д, см *N-Галогенимиды*

БРО́НЗЫ (франц ед. ч bronze), сплавы на основе меди, в к-рых главным легирующим элементом м б. любой хим. элемент, за исключением Zn и Ni Различают оловянные Б. (до ~19% Sn), алюминиевые (4–11% Al), бериллиевые (до ~2% Be) и др. Оловянная Б.– древнейший сплав, выплавленный человеком.

Б. получают сплавлением меди с легирующими элементами, обычно в электрич. индукционных печах. По способу обработки Б. подразделяют на деформируемые и литейные Из первых отливают плоские или круглые слитки, к-рые подвергают горячей и затем холодной обработке давлением (прокатке, прессованию) для получения листов, лент, прутков и труб. Б. плавятся при более низких т-рах, чем медь, они хорошо заполняют литейную форму

Легирующие элементы могут образовывать с медью твердый р-р или хим. соед. (напр, $Cu_{31}Sn_8$, Cu_3P). Твердый раствор из-за искажения атомами легирующих элементов кристаллич решетки меди тверже ее. Хим. соед. еще более тверды, но очень хрупки; их объемная доля в Б. значительно меньше, чем доля твердого р-ра. Для Б характерны $\sigma_{раст}$ 150–600 МПа, относительное удлинение 3–10% (литейные) и 20–50% (деформируемые), твердость по Бринеллю 600–2000 МПа Нек-рые Б. подвергают закалке и упрочняющему старению. Напр., при закалке в воде Б, содержащей 2% Be (от т-ры 780 °С), образуется пересыщеиный бериллием твердый р-р, а во время старения при 320 °С в течение 2 ч в этом р-ре получаются обогащеиные бериллием дисперсные выделения, близкие по составу к CuBe и обусловливающие высокие мех. св-ва: $\sigma_{раст}$ 1300 МПа, твердость по Бринеллю 3500 МПа.

Б. превосходят чистую медь по антикоррозионным св-вам и прочности. Для многих Б. характерны высокие износостойкость, упругость, вязкость, антифрикциониые св-ва. Они устойчивы на воздухе (в т. ч. морском), в водяном паре, H_2SO_4, а алюминиевые Б., кроме того, в морской воде, разб. соляной к-те, кремнистые – во мн. сухих газах (Cl_2, Br_2, H_2S, HCl, SO_2, NH_3), сточных щелочных средах.

Б. используют для изготовления шестерен, направляющих втулок, подшипников скольжения, арматуры для работы в пресной и морской воде и атмосфере водяного пара, судовых гребных винтов, пружин, манометрич. трубок, электродов сварочных аппаратов, дымовых труб и труб для сточиых вод, монет, скульптур, колоколов и др. Особенно широко применяют алюминиевые Б., к-рые менее дороги, чем оловянные. См. также *Меди сплавы.*

Лит Смирягии А П, Смирягина Н А, Белова А В, Промышленные цветные металлы и сплавы, 3 изд., М, 1974, Колачев Б А, Ливанов В \ Елагин В И, Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов, 2 изд, М, 1981 *И И Новиков*

БРОНЗЫ ОКСИДНЫЕ, нестехиометрич. соед. общей ф-лы $M_xЭO_n$, где M = H, H_3O, NH_4 или металл, чаще всего щелочной, Э – переходной металл IV–VIII гр. периодич. системы (Ti, V, Nb, Mo, W, Mn, Re, Pt или др.), $0 < x \leqslant 1$ Кристаллич. в-ва с металлич. блеском и интенсивной окраской (золотисто-желтой, ярко-красной, фиолетовой, темно-синей и др.), по внешнему виду подобны бронзам; решетка обычно кубическая, реже тетрагональная или гексагоиальная. Ионы M располагаются в пустотах или каналах кристаллич. решетки, образующихся вследствие связывания полиэдрич. группировок $ЭO_n$ в четырех-, пяти- или шестичлениые циклы.

Макс. значение x тем больше, чем меньше ионный радиус M. При малых значениях x валентные электроны M локализованы около атомов Э, и Б. о. являются полупроводииками; при больших зиачениях x электроны M делокализованы, и в-ва являются электронными проводниками

Наиб. распространены вольфрамовые Б. о. Так, Na_xWO_3 ($x = 0{,}1$–$0{,}9$) не раств. в воде, к-тах (кроме фтористоводородиой к-ты) и р-рах щелочей, окисляется при нагр; H_xWO_3 ($x = 0{,}03$–$0{,}50$) разлагается выше 100 °С, сильный восстановитель Ванадиевые Б о (напр., $M_xV_2O_5$ и $M_xV_6O_{16}$) не раств. в воде, разлагаются к-тами и щелочами, окисляются при нагревании на воздухе.

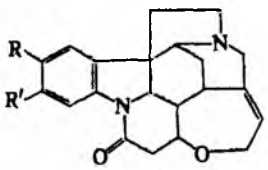
Б. о. образуются при хим. или электрохим. восстановлении высших оксидов переходных металлов, металлатов или их смесей. Напр., вольфрамовые Б. о. получают нагреванием WO_3 в парах щелочного металла, спеканием смесей вольфраматов с W, восстановлением вольфраматов водородом, а также WO_3 цинком, свинцом или оловом в кислой среде, электрохим. восстановлением расплавов вольфраматов и WO_3 и др. способами; ванадиевые Б. о – спеканием ванадатов с VO_2.

Б. о. перспективны для изготовления анодов хим. источиików тока, катодов электролизных ванн, как катализаторы в орг. синтезе, пигменты для типографских красок, материалы для полупроводниковых диодов и датчиков давления.

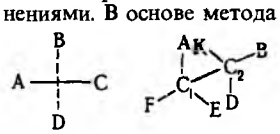
Известны близкие по св-вам к Б о. оксифторидные бронзы, напр. $WO_{3-x}F_x$, $V_2O_{5-x}F_x$, и вторидные бронзы, напр. K_xFeF_3.

Лит Фотиев А А, Волков В Л, Капусткин В К., Оксидные ванадиевые бронзы, М, 1978, Клявинь Я К, Миллере И В, «Изв АН Латв ССР Серия хим », 1980, № 4, с 387–401, Rollinson C L, в кн Comprehensive inorganic chemistry v 3, Oxf, 1973, p 623–769, Hagenmuller P., там же v 4 Oxf, 1973, p 541–605 *Э Г Раков*

БРУЦИ́Н, мол. м. 394,47; индольный алкалоид, содержащийся в кол-ве 1–1,5% в семенах одного из видов чилибухи (рвотного ореха) Strychnos nux-vomica (см. ф-лу; $R = R' = OCH_3$). Бесцв. кристаллы, т. пл. 178 °С (тетрагидрата – 105 °С); $[\alpha]_D$ – 85° (спирт), – 127° (хлороформ); плохо раств. в воде (ок. 0,3%), лучше – в орг. р-рителях. Б. возбуждает центр. нервную систему, вызывает судороги двигательной мускулатуры конечностей, шеи и лица, к-рые усиливаются при действии звука и света. Его выделяют из прир. сырья, где он содержится совместно со *стрихнином* (в ф-ле $R = R' = H$). Разделение этих алкалоидов основано на разл. р-римости их сульфатов и оксалатов. Б. входит в состав экстракта из чилибухи, применяемого как аналептич. ср-во. Его используют для разделения рацематов карбоиовых к-т. Смертельная доза для человека при приеме внутрь составляет 0,1–0,3 г.



БРЮ́СТЕРА МЕ́ТОД, применяется для расчета знака и величины вращения плоскости поляризации света орг. соединениями. В основе метода лежит представление о молекуле как о спиральном проводнике, по к-рому перемещаются электроны; эта модель учитывает длины связей и поляризуемость групп. Оптич. активность представляют как сумму вкладов «атомной» $[M]_\lambda^A$ (λ – длина волны света) и «конформационной» $[M]_\lambda^K$ асимметрии. $[M]_\lambda^A$ обусловлена наличием в молекуле асимметрич. атома, связанного с группами разл. поляризуемости. Согласно эмпирич. правилу, асимметрич. атом с конфигурацией, показанной ф-лой I, обусловливает вращение плоскости поляризации вправо, если поляризуемость заместителей падает в ряду A > B > C > D. Правило справедливо для соединений, в которых асимметрич. атом не является частью кольца или к.-л. закрепленной структуры.



I II

Вклад $[M]_\lambda^K$ возникает, когда асимметрич. атом является частью цепи, рассматриваемой как участок спирали. Элементариый фрагмент молекулы (ф-ла II), обладающий конформационной асимметрией, – скошенное конформационное звено из связей A—C_1, C_1—C_2, C_2—B с длинами соотв. d_1, d_2 и d_3; A и B – концевые заместители звена, C_1 и C_2 – асимметрич. атомы. При этом: $[\Delta M_\lambda]_{AB}^K = 251 \frac{d_1 d_2 d_3}{(d_1 + d_2 + d_3)^2} \cdot \Sigma \Delta R_\lambda$, где $\Sigma \Delta R_\lambda$ – сумма рефракций связей и групп. Оптич. вращение одного конформера равно алгебраич. сумме вкладов всех шести скошенных звеньев AB, BE, ED, DF, FK, KA, а вращение в-ва в целом равно сумме вкладов всех конформеров: $[M]_\lambda^K = a_1[\Delta M]_1^K + a_2[\Delta M]_2^K + a_3[\Delta M]_3^K$, где a_1, a_2 и a_3 – доли в конформационном равновесии конформеров 1, 2 и 3. Для учета влияния среды в правую часть ур-ния вводят множитель $f(n) = (n^2 + 2)^2/9n$, где n – коэф. преломления среды.

Используя Б. м., можно рассчитать знак и величину оптич. вращения в-ва, если известны его конфигурация и конформационный состав, а на основе измеренного вращения и рассчитанных величин вращения отдельных конформеров определить конформационный состав в-ва.

Метод предложен Дж. Брюстером в 1959. *В. М. Демьянович.*

БУВО́ – БЛА́НА ВОССТАНОВЛЕ́НИЕ, синтез первичных спиртов восстановлением сложных эфиров алифатич. карбоновых к-т действием Na в абс. спирте:

$$RCH_2COOC_2H_5 + 2Na + R'OH \rightarrow RCH_2OH + C_2H_5ONa + R'ONa$$

Спирта берут в 3–4 раза больше по массе, чем эфира, и прибавляют к избытку Na (в 1,5 раза больше по сравнению со стехнометрич. кол-вом). Р-цию проводят в этаноле. Для получения высших спиртов, содержащих в молекуле до 35 атомов С, применяют бутанол, в среде к-рого восстановление можно осуществлять при более высокой т-ре. Эфиры дикарбоновых к-т восстанавливаются до гликолей. Процесс протекает гладко с эфирами к-т жириого ряда (выход 30–80%).

Модификация Б.–Б. в. – синтез первичных спиртов действием на сложные эфиры Na, взятого в небольшом избытке (ок. 5%), и стехиометрич. кол-ва вторичного спирта. Выходы – 80–95%. Этот метод используют для получения ненасыщенных спиртов из сложиых эфиров ненасыщенных к-т.

Б.–Б. в. утрачивает свое значение, т. к. разработаны более доступные методы восстановления сложных эфиров с помощью $LiAlH_4$ или $NaBH_4$. Р-ция открыта Л. Буво и Г. Бланом в 1903.

Лит.: Вейганд К., Хильгетаг Г., Методы эксперимента в органической химии, пер. с нем., М., 1968, с. 83–86. *Н. С. Яшина.*

БУКАРБАН [N-(*п*-аминобензолсульфонил)-N′-бутилмочевина] $H_2NC_6H_4SO_2NHC(O)NHC_4H_9$, мол. м. 271; бесцв. кристаллы; практически не раств. в воде, раств. в этаноле. Пероральное антидиабетич. ср-во. Может вызывать изменения микрофлоры кишечника. *Р. А. Альтшулер.*

БУЛЬВАЛЕ́Н (трицикло[3.3.2.0^{4,6}]дека-2,7,9-триен), кристаллы; т. пл. 96 °С, легко возгоняется, термически устойчив. Молекула Б. непрерывно претерпевает перегруппировку Коупа, превращаясь сама в себя с константой скорости первого порядка $k = 3440$ с$^{-1}$. В спектре ЯМР при 100 °С обнаруживается только один сигнал протона (δ 4,2 м. д.), что означает равноценность всех водородных атомов. Б. может быть описан $1{,}2 \cdot 10^6$ числом структурно одинаковых валентных изомеров (топомеров). При 350 °С он претерпевает необратимую перегруппировку в 9,10-дигидронафталин.



Б. синтезирован в 1965 при облучении УФ-светом димера циклооктатетраена.

Лит.: Кери Ф., Сандберг Р., Углубленный курс органической химии, пер. с англ., кн. 1, М., 1981, с. 400; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 1, М., 1981, с. 52. *Н. А. Беликова.*

БУМА́ГА (от итал. bambagia – хлопок), тоиколистовой волокнистый материал. Б. с массой 1 м^2 более 250 г наз. картоном. Различают Б. общего назначения (массовую и немассовую) и специальную. Принято также разделять Б. на ряд классов: для печати (газетная, офсетная и др.); для письма, машинописи, чертежно-рисовальная; для аппаратов (перфокарточная, телеграфная лента и др.); электротехническая (кабельная, конденсаторная и т. д.); оберточная и упаковочная и т. п.

Получение. Б. изготавливают из волокнистых полуфабрикатов: древесной целлюлозы; древесиой массы – продукта истирания древесины; т. наз. термомех. древесной массы, получаемой механическим измельчением (размолом) пропаренной древесной щепы; полуцеллюлозы – продукта хим. и последующей мех. обработки древесины; волокон хлопка, льна, пеньки, джута. Широко применяется также в произ-ве Б. макулатура. Спец. виды Б. изготавливают из синтетич. полимеров (см. *Бумага синтетическая*), минеральных волокон (стеклянных, базальтовых, асбестовых) и др. материалов (шерсть, слюда, металлич. «усы»).

Производство Б. включает ряд последовательных стадий: приготовление бумажной массы, изготовление Б. на бумагоделательной машине; ее отделку, обработку, переработку и упаковку.

Приготовление бумажной массы сводится к размолу, составлению композиции и очистке массы. Размол – механохим. обработка волокнистых полуфабрикатов в воде, обычно в конич. и дисковых мельницах непрерывного действия; при этом изменяются форма и размеры волокон, происходит их набухание, от наружной пов-сти отделяются тонкие волоконца – фибриллы. Композиция бумажной массы определяется видом получаемой Б. Обычно в состав Б. входит неск. видов волокнистых полуфабрикатов (включая обо-

ротный брак), минеральные наполнители, проклеивающие и вспомогательные в-ва. Так, композиция газетной Б. содержит 70–85% древесной массы и 15–30% древесной целлюлозы. Затем полученная масса разбавляется и подвергается т. наз. сортированию. В результате удаляются сгустки волокон, волокна равномерно диспергируются в воде, предотвращается образование ассоциатов волокон (флокул), обеспечивается послед. хаотичное переплетение волокон.

Изготовление Б. включает подачу водной суспензии (дисперсии), содержащей 0,1–1,0% сухих в-в, в бумагоделательную машину, отлив бумажного полотна в сеточной части машины на движущейся непрерывной сетке (одной или нескольких), его прессование, сушку, каландрирование и намотку в рулон. В сеточной части машины б. ч. воды стекает и формируется полотно Б., к-рое уплотняется, проходя на сетке последовательно над разл. обезвоживающими (отсасывающими) элементами машины. Удаляемая вода используется в осн. для разбавления бумажной массы. В прессовой части машины полотно Б. отжимается на специальном сукне неск. парами прессовых валов и уплотняется.

В сушильной части полотно Б. прижимается сушильным сукном к пов-сти обогреваемых паром сушильных цилиндров. Иногда Б. сушат на воздушной подушке.

При приготовлении суспензии и ее обезвоживании обеспечивается хаотичное переплетение волокон, пучков фибрилл и отдельных фибрилл, к-рые при сушке стягиваются с образованием прочных межволоконных и межфибриллярных связей.

При контакте с гладкой пов-стью сушильных цилиндров происходит и поверхностная отделка Б. Гладкость ее дополнительно повышают каландрированием. Полученная Б. наматывается в рулон, иногда отделывается для еще большего увеличения гладкости (суперкаландрируется), а затем режется на листы или рулоны заданного размера. В бумагоделательных машинах с автоматич. управлением производительностью до 500–1000 т/сут скорость полотна Б. шириной 10 м достигает 1000–1500 м/мин.

Иногда при получении Б. в качестве дисперсионной среды используют не воду, а воздух (т. н. сухой способ).

Значит. часть Б. подвергается дальнейшей обработке и переработке. Напр., для улучшения печатных св-в Б. подвергают т. наз. мелованию, нанося на пов-сть покрытие, содержащее обычно каолин и связующее (латекс, модифицированный крахмал, карбоксиметилцеллюлозу или др.); для получения водостойкой упаковки пов-сть Б. покрывают пленкой полиэтилена; для получения мягких кровельных и гидроизоляционных материалов Б. пропитывают р-рами битума.

Произ-во Б. связано с использованием очень больших кол-в воды; расход свежей воды в среднем составляет 150 $м^3$/т, а при получении нек-рых видов Б. – 4000 $м^3$/т. Во 2-й пол. 20 в. благодаря переходу к созданию максимально замкнутых систем водопользования расход свежей воды при производстве, напр., тарного картона сокращен в десятки раз и составляет на некоторых предприятиях менее 10 $м^3$/т.

Малоотходные и безотходные технологии включают системы биол. очистки и доочистки сточных вод, утилизации осадков, а также повторного и оборотного применения очищенной воды. Использованные Б. сгнивают за неск. недель пребывания в земле и не загрязняют окружающую среду.

Структура, свойства и применение. Б. – композиционный материал. Кроме разл. волокнистых армирующих компонентов, создающих непрерывную матрицу, Б. может содержать минеральные наполнители, придающие ей непрозрачность и повышающие белизну и гладкость, а также красители, полимерные связующие и др. Проклеивающие в-ва (канифольный клей и др.) предотвращают растекание чернил и туши по пов-сти Б. и их проникновение на противоположную сторону листа. Синтетич. смолы, латексы, сшивающие агенты обеспечивают влагопрочность. Обычные виды Б. имеют капиллярно-пористую структуру, состоят из волокон, пучков фибрилл и отдельных фибрилл, связанных между собой водородными связями, силами Ван-дер-Ваальса и трения. Эти связи образуются при сушке Б., при к-рой в условиях значит. усадочных напряжений, стягивающих фибриллярные элементы структуры Б., происходит застекловывание полимерных компонентов бумагообразующих волокон (целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина). Гемицеллюлозы в условиях получения Б. могут частично переходить в вязкотекучее состояние, а при сушке застекловываться. Такая структура обусловливает гидрофильность большинства видов Б., уменьшение прочности при увлажнении, зависимость св-в и размеров от относительной влажности воздуха.

На сетке бумагоделательной машины волокна бумажной массы ориентируются преим. по направлению движения, причем в большей степени на нижней (сеточной) стороне листа и в меньшей – на верхней (лицевой). Поэтому Б. анизотропна во всех направлениях. Анизотропия усиливается неравномерным распределением по толщине мелких волокон, наполнителей и проклеивающих в-в. Многослойную структуру имеют, напр., Б. и картон, получаемые на многосеточных машинах, а также Б. с покрытиями, напр. мелованная.

Объемная масса Б. колеблется в пределах 0,40–1,35 г/$см^3$, прочность – от < 10 до 160 мН/текс, сопротивление излому – от 1 до десятков тысяч двойных перегибов, уд. теплоемкость – от 1,21 до 1,32 кДж/(кг·К). Уд. объемное электрич. сопротивление электроизоляционных видов абсолютно сухой Б. составляет 10–100 Ом·м, диэлектрич. проницаемость – 2,2–5,0.

Печатная и писчая Б. воспринимают печатную краску, чернила, тушь, карандаш; обладают достаточной прочностью и долговечностью (последнее требование не относится к газетной Б.). Упаковочные виды Б. характеризуются хорошими физ.-мех. св-вами: высокой динамич. прочностью (мешочная Б.), жесткостью (гофрированный картон) и т. д. Фильтры из Б., имеющей заданную капиллярно-пористую структуру и высокую жесткость, применяют для очистки газов и жидкостей, напр. масел и топлива в двигателях внутр. сгорания. Санитарно-гигиенич. Б. (туалетная, гигиеническая, пакеты, пеленки, бумажные полотенца, белье одноразового пользования) имеют высокую впитывающую способность при достаточной мех. прочности и влагопрочности. Б., применяемая как носитель информации в электронно-вычислительной технике, отличается высокой мех. прочностью (перфолента), плоскостностью (перфокарта), стабильностью размеров. Б., используемая в кач-ве регистрирующей в системах вывода и размножения информации, имеет «функциональные» покрытия (свето- и термочувствительная, полупроводниковая Б. и др.). Б. со спец. липкими покрытиями употребляется для механизации упаковки и этикетирования, с антиадгезионными покрытиями – для упаковки липких материалов.

Мировое произ-во Б. превышает 177 млн. т/год (1983). В наиб. объемах вырабатывается газетная Б. (~ 25 млн. т), печатная и писчая Б. (~ 40 млн. т), тарный картон и упаковочные виды Б. (~ 60 млн. т), санитарно-гигиенич. виды Б. (~ 8,5 млн. т).

Лит.: Аким Э. Л., Обработка бумаги, М., 1979; Развитие параметров бумагоделательных машин, М., 1981; Фролов М. В., Структурная механика бумаги, М., 1982; Фляте Д. М., Свойства бумаги, 2 изд., М., 1986.

Э. Л. Аким.

БУМА́ГА СИНТЕТИ́ЧЕСКАЯ, бумагоподобный материал, получаемый из синтетич. полимеров. Обладает лучшими термо- и химстойкостью, прочностью в сухом и мокром состояниях, оптич. и электроизоляц. св-вами, чем обычная бумага, а главное спец. св-вами.

Б. с. волокнистого типа получают из хим. волокон или их смесей с натуральными, как правило, по традиционной бумажной технологии (см. *Бумага*). Обычно используют «мокрый» способ, реже сухой. Бумажная масса – водная дисперсия хим. волокон длиной 4–6 мм, толщиной

0,1–0,6 текс. Концентрация их 0,1–0,01%, т.е. в 10–100 раз ниже, чем при получении обычной бумаги, поэтому обезвоживание массы ведут на плоской наклонной или цилиндрич. сетке. Из-за неспособности большинства хим. волокон к образованию прочных межволоконных связей (исключение – поливинилспиртовое волокно) в состав бумажной массы, как правило, вводят связующие, напр. фибриды, термовлагопластичные или термопластичные волокна. Фибриды – волокнистые или лентообразные полимерные частицы сложной формы с длиной основного ствола 0,1–10 мм (чаще до 2 мм), диаметром 2–50 мкм, имеющие т-ру плавления ниже, чем у основных хим. волокон. Получают их обычно быстрым выдавливанием через фильеру р-ра волокнообразующего полимера в осадительную ванну при ее интенсивном перемешивании. Благодаря особенностям надмолекулярной структуры т-ра плавления фибридов значительно ниже, чем волокна, полученного из того же полимера. Вследствие этой их особенности можно изготавливать Б. с., состоящую из одного и того же полимера. Содержание фибридов в Б. с. составляет обычно $^1/_3$–$^2/_3$ от ее массы. Если связующим служат фибриды или термопластичные волокна, Б. с. после сушки пропускают через каландры, т-ра к-рых лежит между т-рами плавления связующего и основного волокна. Т. к. термовлагопластичные поливинилспиртовые волокна раств. только в горячей воде, при их использовании сушку ведут при т-рах выше т-ры растворения этих волокон; частично растворяясь, они склеивают основные волокна. Если связующее применяют в виде р-ра или дисперсии полимера (напр., поливинилацетата), то им обрабатывают мокрое бумажное полотно перед сушкой.

Б. с. волокнистого типа производят из след. видов волокон: ароматич. полиамидных фенилон и номекс (для электроизоляции, выдерживающей нагрев до 155–180 °С, изготовления сотопластов в авиастроении); полиэфирных (для слоистых пластиков); полипропиленовых (пакеты индивидуальной заварки чая), смеси гидратцеллюлозных и поливинилспиртовых (фильтрующая и санитарно-гигиенич. Б. с.), углеродных (электропроводящая и конструкционная Б. с.) и др.

Б. с. производят также из коротковолокнистой полиолефиновой массы, т. наз. синтетич. волокнистой массы (СВМ), выпускаемой в ряде стран под назв. «синтетик палп» в виде влажных листов, легко диспергируемых в воде на волокна. Последние способны смешиваться в любых соотношениях с полуфабрикатами для обычной бумаги. СВМ используют для модификации св-в обычной бумаги (напр., для придания термосвариваемости) и расширения сырьевой базы в странах с дефицитом растит. сырья (Япония). Такую бумагу изготавливают на обычном бумагоделательном оборудовании из суспензий, содержащих до 1% сухих в-в.

Б. с. волокнистого типа м. б. получена и по сухому способу формования, в т. ч. из непрерывных волокон, термосвариваемых друг с другом в точках контактов.

Б. с. пленочного типа изготавливают из двуосноориентированных высокопрочных полимерных пленок обычно нанесением на их поверхности покрытий типа меловальных (как на обычной бумаге), придающих бумагоподобные св-ва: непрозрачность, шероховатость, гидрофильность поверхности. Такой метод модификации поверхности пленок наз. бумификацией. Покрытиями служат наполненные (TiO_2, $BaSO_4$ и т. д.) полимеры, обладающие адгезией к пленке-основе. На полиэфирные пленки покрытия наносят из р-ров полимеров в орг. р-рителях. Благодаря высокой механич. прочности, стабильности размеров и водостойкости пленки-основы такую Б. с. применяют как носитель механич. информации (Б. с. перлен – для перфолент), для черчения (Б. с. контур), изготовления типовых элементов чертежей в виде прозрачных липких аппликаций (Б. с. темп, композит), для печати водостойкой техн. документации. На полипропиленовые и полистирольные пленки покрытия наносят из расплава экструзией. Б. с. этого типа применяют для произ-ва афиш, проспектов, инструкций и др.

Б. с. получают также экструзией высоконаполненных полимеров, напр. полиолефинов, полистирола. Это самая дешевая Б. с. Применяется для печати массовых изданий на полиграфич. оборудовании, включающем устройство для обработки поверхности Б. с. короиным разрядом. Последиее необходимо для восприятия и удержаиия краски поверхностью пленки.

Вспенениые Б. с. производят аиалогичио пеиопластам введением в плеикообразующие полимеры порофоров. Такая Б. с. легче обычиого картоиа, вместо к-рого ее используют как упаковочный материал.

Склеиванием (ламинированием) Б. с. разных типов друг с другом изготовляют трехслойные композиты, к-рые используют как пазовую изоляцию электродвигателей (синтокартои), носитель ииформации (напр., перфоленты, перфокарты), чертежиую бумагу.

Благодаря уникальиым св-вам Б. с. – бумага спец. назначения; стоимость ее зиачительно выше, чем обычной бумаги. Мировое произ-во всех типов Б. с. (свыше 100 видов) превышает 500 тыс. т/год (1983), что составляет 0,3% от произва обычной бумаги.

Лит.: Гутман Б. Б., Янченко Л. Н., Гуревич Л. И., Бумага из синтетических волокон, М., 1971; Фляте Д. М., Свойства бумаги, 2 изд., М., 1976; Начинкин О. И., Дьяконова Э. Б., Рубан И. Г., Волокнисто-пленочные полимерные связующие и изделия на их основе, Л., 1982; Фролов М. В., Структурная механика бумаги, М., 1982; Аким Э. Л., Синтетические полимеры в бумажной промышленности, М., 1986; Wolpert V., Synthetic polymers and the paper industry, S. F., 1977. *Э. Л. Аким.*

БУМА́ГА ФОТОГРАФИ́ЧЕСКАЯ, светочувствительный материал на гибкой подложке, гл. обр. бумажиой. По хим. составу различают галогеносеребряиую Б. ф. (светочувствительный компонент – AgHal) и несеребряную [светочувствительный компонент – соед. Fe и Cr, напр. $FeCl_3$, $Fe_2(C_2O_4)_3$, $K_2Cr_2O_7$, соли диазония и др.].

Наиб. распространена галогеносеребряная Б. ф. – бромосеребряная, хлоросеребряная, иодобромосеребряная, иодохлоробромосеребряная. Светочувствительиый слой толщиной 5–15 мкм, к-рый наиосят на подложку, представляет собой суспензию микрокристаллов AgHal размером 0,01–1 мкм, равномерно распределенных в связующем (желатине, эфирах целлюлозы и др.); он содержит также дубители, пластификаторы, антисептики, антивуалирующие в-ва, ПАВ, цветные компоиенты. Для улучшения физ.-мех. свойств, ускорения хим.-фотографич. обработки подложку из бумаги покрывают пленкой водоустойчивого лака или целлюлозную бумагу заменяют *бумагой синтетической* (обычно иа основе полиэтилеиа). Между светочувствительиым слоем и подложкой для лучшего их сцепления находится т. наз. баритовый слой (ок. 30 мкм) – тонкая суспензия $BaSO_4$ в водном р-ре задубленной желатины. Этот слой, наиесениый на подложку, препятствует проникновению в нее компонентов светочувствительного слоя и предохраняет последний от вредного влияния фотографически активных в-в (особенно примесей металлов), находящихся в подложке и вызывающих образование дефектов (черных и белых точек) на изображении. Для предохраиеиия светочувствительного слоя от мех. воздействий на него с внеш. стороны ианосят защитный слой задубленной желатины (1–2 мкм).

Б. ф. классифицируют: по назначению – для получения фотоотпечатков в профессиональной и любительской фотографии (Б. ф. общего назначения) и для фотографич. работ в науке и технике (Б. ф. техническая – регистрирующая, копировальная); по способу применения – для контактного (светочувствительность 0,2–2,0), контактного и проекциоиого (2–20), проекционного (св. 20) печатания; по строению пов-сти – гладкая, структурная (бархатистая, зернистая, тисненая); по виду пов-сти – глянцевая (макс. оптич. плотность для гладкой не менее 1,8, для структурной – не менее 1,4), полуматовая (соотв. 1,3 и 1,2), матовая (1,25 и 1,20); по т. наз. плотности подложки – тонкая (135 г/м^2), полукартон (190 г/м^2), картон (220 и 235 г/м^2); по цвету подложки – бе-

лая, окрашенная; по контрастности – мягкая (полезный интервал экспозиции 1,3–1,4), полумягкая (1,2–1,3), иормальная (1,0–1,1), контрастная (0,8–0,9), особоконтрастная (0,6–0,7); по формату – листовая, рулонная.

По сравнению с др. фотоматериалами галогеносеребряная Б. ф. характеризуется меньшей светочувствительностью, высокими контрастностью и вуалеустойчивостью, малой зернистостью, несенсибилизирована. Несеребряная Б ф. отличается, как правило, более простым строением (не имеет баритового и защитного желатиновых слоев), очень низкой светочувствительностью и используется в осн. в светокопировальных процессах (см. *Репрография*). См. также *Фотография цветная, Фотография черно-белая, Химико-фотографическая обработка фотоматериалов.*

Лит Джеймс Т., Теория фотографического процесса, пер с англ, Л, 1980, Краткий справочник фотолюбителя, М., 1981, Журба Ю И, Шпольский М Р, Фотографическая химия и материаловедение, М, 1981, Картужанский А Л, Красный-Адмони Л В, Химия и физика фотографических процессов, Л, 1987, Чибисов К В, Общая фотография, М, 1984, Журба Ю И, Лабораторная обработка фотоматериалов, М, 1984 *Ю И Журба*

БУМАЖНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ (БХ), вид *хроматографии*, основанный на различии в скорости перемещения компонентов анализируемой смеси по бумаге в потоке р-рителя (элюента). Хроматограммой в этом случае называют картину расположения хроматографич. зон на бумаге после завершения разделения. В БХ используется гл. обр. спец. хроматографич. бумага, к-рая должна быть максимально однородной и содержать только целлюлозные волокна. Она может служить неподвижной фазой или инертным носителем неподвижной фазы.

В распределительной БХ неподвижная фаза – адсорбированная бумагой вода или неполярные орг. р-рители, к-рыми пропитывают бумагу (вариант с обращенными фазами), а элюент – соотв. смеси орг. р-рителей с водой, часто содержащие также к-ты, комплексообразующие и др. в-ва, или водные р-ры неорг. к-т и солей. Скорость перемещения компонентов зависит от коэф. их распределения между фазами и от соотношения объемов этих фаз

В адсорбционной БХ разделение компонентов смеси происходит благодаря различию в их сорбируемости адсорбентом – бумагой. В кач-ве элюента используются гл. обр. смеси орг. р-рителей с водой.

В ионообменной БХ используют бумагу, пропитанную *ионообменными смолами*. Скорость миграции компонентов в этом случае зависит гл. обр. от констант ионного обмена и pH элюента.

Осадочная БХ осуществляется на бумаге, импрегнированной р-ром реагента-осадителя, образующего с разделяемыми в-вами малорастворимые соединения. Скорость движения компонентов определяется произведениями р-римости этих соединений

В лигандообменной БХ бумагу предварительно обрабатывают р-рами ионов металлов, напр. Cu^{2+} при разделении аминов и аминокислот. При этом компоненты перемещаются в зависимости от констант устойчивости их комплексных соед. с ионами металлов.

На практике часто реализуются одновременно неск. механизмов разделения. БХ осуществляется в стеклянных хроматографич. камерах или др закрытых сосудах. Для улучшения воспроизводимости их часто кондиционируют, покрывая внутр. стенки фильтровальной бумагой, смоченной соответствующим р-рителем. В камеру помещают лоток с элюентом, в к-рый опускают край хроматографич. бумаги после нанесения на нее пробы разделяемых в-в (обычно объемом 1–10 мкл) Элюент движется под действием капиллярных и гравитац сил. По расположению бумаги и направлению тока элюента различают восходящую, нисходящую и горизонтальную БХ Хроматографирование можно проводить также в центробежном поле или в условиях градиента т-ры, что увеличивает эффективность и скорость разделения В т. наз. двумерной БХ пробу наносят в один из углов квадратного листа и после завершения хроматографирования в одном элюенте бумагу высушивают и, повернув на 90°, погружают в др элюент. На двумерной хроматограмме получают до n^2 хроматографич. зон, где n – число зон, образующихся при обычной (одномерной) БХ.

После подъема р-рителя на определенную высоту бумагу вынимают из камеры, высушивают и выявляют хроматографич. зоны. Если зоны не окрашены, хроматограмму опрыскивают р-рами специфич. реагентов, образующих с компонентами разделяемой смеси окрашенные или флуоресцирующие соединиеиия. Используют также ферментативные и биол. методы детектирования, напр, для выявления ферментов хроматограмму обрабатывают р-ром соответствующих субстратов. Радиоактивные в-ва обнаруживают, экспонируя хроматограмму на рентгеновскую пленку.

Положения хроматографич. зон в БХ характеризуют величиной R_f, представляющей собой отношение пути, пройденного центром хроматографич. зоны, к пути, пройденному фронтом р-рителя: $R_f = 1/[1 + (K_d V_s/V_m)]$, где V_s и V_m – объемы соотв. неподвижной и подвижной фаз, K_d – коэф. распределения в-ва между этими фазами. Погрешность определения R_f ок. 5%. В стандартизованных условиях эта величина постоянна для каждого в-ва и используется для его идентификации.

Количеств анализ проводят непосредственно на хроматограммах или после отделения в-ва хроматографич зон от целлюлозной основы. В первом случае компоненты определяют с помощью сканирующей денситометрии, флуориметрии, фотометрии или по размеру хроматографич. зон, а также активац. методами (при использовании последних двух методов зоны предварительно вырезают). Пределы обнаружения в-в в зонах по окрашенным производным составляют 0,1–10 мкг, флуориметрически – 10^{-3}–10^{-2} мкг, активационным методом – 10^{-4}–10^{-10} мкг. Отделение компонентов от целлюлозной основы осуществляют экстрагированием, сжиганием бумаги или кипячением ее в смеси к-т. Затем компоненты определяют любым подходящим методом, обычно спектрофотометрическим, титриметрическим или кинетическим Погрешность количеств анализа не превышает 10%.

С помощью БХ можно разделить и анализировать практически все классы хим. соед., в т. ч аминокислоты, сахара, стероиды. Кроме того, БХ в сочетании с двумерным электрофорезом используется как микропрепаративный метод разделения природных в-в, в частности пептидов.

Достоинства БХ: возможность разделения малых кол-в (0,001–1 мкг) в-в, высокая чувствительность, простота аппаратуры. Недостаток метода: сильное размывание хроматографич. зон, связанное с неоднородностью бумаги Вследствие этого для разделения сложных смесей в-в необходимо использовать листы длиной ок. 1 м, что приводит к увеличению длительности эксперимента (для двумерной БХ до 15–20 ч) и большому расходу р-рителя.

Лит Хроматография на бумаге, пер с чеш, М, 1962, Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам, пер с англ, т 1, М 1982 с 58–151 *Б Г Беленький*

БУРА́, см. *Натрия бораты.*

БУ́РЫЕ У́ГЛИ, класс твердых горючих ископаемых гумусовой природы невысокой степени углефикации; переходная форма от торфа к каменным углям. Б. у. характеризуются наличием меньшего, чем в торфе, кол-ва различимых глазом растит. остатков и большей плотностью; в отличие от каменных углей имеют бурую окраску разных тонов. По внеш. виду различают: землистые Б. у. – мелкокусковые, рыхлые, легко рассыпающиеся образования; плотные – блестящие и матовые куски; лигниты – плотные образования, сохранившие древесную клеточную структуру (в США лигнитами наз. все виды Б. у)

Орг. масса Б. у. – комплекс сложных по составу орг. в-в следующих осн. групп: гидроксикарбоновых, или гуминовых, к-т, извлекаемых водным р-ром щелочи; гуминов – нерастворимых в щелочах и орг р-рителях темных аморфных в-в, представляющих собой продукты усложнения гуминовых к-т; битумов – группы орг. в-в, растворимых

в низкокипящих орг. р-рителях при их т-ре кипения (см. *Битумы твердых горючих ископаемых*).

По элементиому составу орг. масса землистых и плотных Б. у. неодинакова: соотв. 64–67 и 70–80% С, 5 и 6% Н; при термич. разложении выход (%) гуминовых к-т до 80 и 8–10, битумов до 20 и 10 и менее соответственно. Для горючей массы Б. у. выход летучих в-в 45–65%, уд. теплота сгорания 25,5–31,2 МДж/кг. Важные особенности Б. у.– высокие гигроскопичность и влажность, особенно для землистых углей. По влажности Б. у. подразделяются на три группы: Б1 – с влажностью не менее 40%, Б2 – 40–30% и Б3 – менее 30%.

При нагр. до 500 °С без доступа воздуха Б. у. разлагаются выделением в кол-ве до 20% сложной смеси орг. соединений, наз. первичной смолой. Выход смолы и содержание влаги (% от горючей массы) – параметры международной классификации, разделяющей все виды Б. у. на группы по 30 кодовым номерам.

Залежи Б. у. образуют месторождения в разиых геол. формациях, преим. в мезозойском и кайнозойском периодах, хотя встречаются и в карбоне (напр., Подмосковный бассейн). Как правило, Б. у. залегают в виде линз, реже пластов большой мощности, достигающих 100 м и более, причем залежи расположеиы иа небольшой глубине, что позволяет разрабатывать их открытым способом.

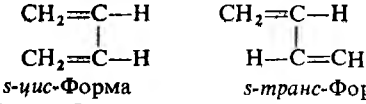
В СССР запасы Б. у. составляют 2,09 трлн. т (1981) в районах, находящихся преим. на Востоке (Канско-Ачинский бассейн, Бабаевское месторождение на Южном Урале, Слободненское месторождение в Амурской обл.). Общая добыча Б. у. в СССР 165,0 млн. т/год (1981); предусматривается дальнейшее ее увеличение, особенно в Канско-Ачинском бассейне. Значительиое кол-во Б. у. добывается в ГДР, ЧССР и ФРГ.

Б. у. используют в оси. для энергетич. нужд и лишь частично как сырье для приготовления гориого воска и углещелочных реагентов. Большое развитие может получить применение Б. у. как хим. сырья для произ-ва синтетич. жидкого топлива, а также для газификации с послед. получением топлив и разл. кислородсодержащих соединений.

Лит.: Кухаренко Т. А., Окисленные в пластах бурые и каменные угли, М., 1972; Камнева А. И., Химия горючих ископаемых, М., 1974. *С. Г. Аронов.*

1,3-БУТАДИЕН (дивииил) $CH_2=CH-CH=CH_2$, мол. м. 54,09; бесцв. газ с характериым иеприятным запахом; т. пл. – 108,9 °С, т. кип. – 4,41 °С; плотн. жидкости 0,6211 г/см^3 (20 °С); n_D^{-25} 1,4293; η (мПа·с) жидкости: 0,29 (– 20 °С), 0,25 (0 °С), 0,20 (40 °С); γ 13,9 мН/м (20 °С); $p_{крит}$ 4,32 МПа, $t_{крит}$ 152,0 °С, $d_{крит}$ 0,245 г/см^3; давлеиие пара (МПа): 0,12 (0 °С), 0,23 (20 °С), 0,56 (50 °С), 1,70 (100 °С); C_p [кДж/(кг·К)] жидкости 2,23 (– 8,16 °С), газа 1,37 (0 °С), 1,47 (25 °С); $\Delta H^0_{обр}$ – 110,2 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 147,7 кДж/кг, $\Delta H^0_{исп}$ (кДж/кг): 418 (– 4,41 °С), 389 (25 °С), $\Delta H^0_{сгор}$ – 2545 кДж/моль, $\Delta H_{гидрирования}$ – 236 кДж/моль, $\Delta H_{полим}$ – 72,85 кДж/моль (5–50 °С); S^0_{298} 278,7 Дж/(моль·К); хорошо раств. в бензоле, эфире, хлороформе, CCl_4, плохо – в метаноле и этаноле. Р-римость Б. в воде при нормальных условиях 0,09% (по массе), воды в жидком Б. 0,07% (25 °С). Образует азеотропные смеси с бутаном (75,4% Б.; т. кип. – 5,5 °С), 2-бутеном (77% Б.; т. кип. – 5,53 °С) и др.

1,3-Бутадиен (Б.) существует в виде *s-цис-* и *s-транс*-конформеров:



s-цис-Форма *s-транс*-Форма

s-транс-Форма более устойчива; ее содержание при комнатной т-ре 93–97%.

Б. – типичный диеновый углеводород с сопряженными двойными связями; характеризуется высокой реакционной способностью. Легко полимеризуется и сополимеризуется со стиролом, нитрилами или эфирами акриловой и метакриловой к-т, винил- и метилвинилпиридинами, винил- и винилиденхлоридами, изобутиленом, изопреном и др. По двойным связям к Б присоединяются H_2, галогены, галогеноводороды и др. В-ва с активированной двойиой связью, напр. малеиновый ангидрид, акролеин, стирол, акрилонитрил, присоединяются к Б. в положеиия 1,4 с образоваиием производных циклогексена (см. *Диеновый синтез*). Б. самопроизвольно димеризуется с образоваиием 4-винил-1-циклогексеиа (р-ция ускоряется с повышеиием т-ры); в присут. нек-рых катализаторов, напр. $(C_2H_5)_2AlCl + TiCl_4$, образует циклич. ди- и тримеры, напр. 1,5,9-циклододекатриен; легко присоединяет при 100 °С SO_2, давая циклич. сульфолен, из к-рого Б. может быть регенерироваи при ~ 125 °С. Эта р-ция м. б. использована для выделения чистого Б. из смеси с близкокипящими олефинами и парафинами. В присут. O_2 воздуха Б. образует пероксиды, инициирующие его самопроизвольиую полимеризацию с образованием полимеров сложного состава и строения.

В пром-сти Б. получают в осн. каталитич. дегидрированием *н*-бутаиа или *н*-бутеиов, содержащихся в газах нефтепереработки и попутных газах, или выделяют из фракции C_4 пиролиза нефтепродуктов (при произ-ве этилена).

В двухстадийиом процессе бутан сиачала дегидрируют в бутены в «кипящем» слое алюмохромового кат. при 560–600 °С; выход 28–30% (суммарный выход бутенов и Б. 30–34%). Бутены выделяют экстрактивной ректификацией с водным ацетоном или ДМФА. На второй стадии их разбавляют перегретым паром и дегидрируют в Б. на хромкальцийникельфосфатном кат. в адиабатич. реакторе при 600–660 °С; выход 33–40%. Б. выделяют экстрактивной ректификацией с безводным ацетонитрилом, ДМФА или др., хемосорбцией водно-аммиачным р-ром CH_3COOCu. В одностадийном процессе бутан дегидрируют в Б. на неподвижном алюмохромовом кат. в вакууме (0,016–0,020 МПа) при 550–650 °С и времени контактирования 5–10 мин; выход 11–14%.

Окислительное дегидрирование бутенов (или бутана) характеризуется бо́льшим выходом Б. и меньшими энергетич. затратами. Бутеиы в смеси с водяным паром и горячим воздухом дегидрируют при 400–500 °С в реакторах с неподвижным слоем катализатора на основе оксидов Fe или др.; выход 60–75%.

Наиб. экономично выделение Б. из фракции C_4 пиролиза жидких и газообразных нефтепродуктов, получаемой при произ-ве этилена. Из фракции C_4, содержащей 20–60% Б. (в зависимости от состава сырья и условий процесса), его выделяют экстрактивиой ректификацией; выход иа исходное сырье не более 3–5%, по отношению к этилену – 12–18%. За рубежом этим способом производится более 80% Б.

В лаборатории Б. может быть получен, иапр., пиролизом циклогексена (пары последнего пропускают через трубку над сплавом иикеля, железа и хрома, нагретым до т-ры красного каления; выход 65–75%), а также дегидратацией 1,3-бутиленгликоля. Хим. методы идентификации Б. основаны на определении продуктов его взаимод. с бромом (тетрабромид, т. пл. 118–119 °С), малеиновым аигидридом (ангидрид тетрагидрофталевой к-ты, т. пл. 103–104 °С) или др.

Б. – один из осн. мономеров для произ-ва СК (см. *Бутадиеновые каучуки, Бутадиен-стирольные каучуки, Бутадиен-нитрильные каучуки*); используется также для получения пластмасс (см., напр., *АБС-пластик*), адиподинитрила, хлоропрена, бутиленгликоля, циклододекатриена, 1,4-гександиена и др.

Б. – горюч, взрывоопасен. КПВ 1,1–12,5%; т. всп. – 85 °С, т. самовоспл. 415 °С. В малых концентрациях Б. раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей; ПДК 0,1 мг/л.

Б. хранят в присут. ингибиторов (0,005–0,03%) *п-трет*-бутилпирокатехина, *п*-гидроксидифениламина, древесносмольного антиоксиданта или др. Перед использоваиием Б. ингибиторы удаляют отмывкой водным р-ром NaOH и ректификацией.

Мировое произ-во Б. составляет ок. 5 млн. т.

Впервые Б. получен франц. химиком Ж. Б. Каванту в 1862 пиролизом сивушного масла. Первое пром. произ-во Б.

в СССР было организовано по методу С. В. Лебедева из этилового спирта.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 1, М., 1972, с. 299–302; Справочник нефтехимика, под ред. С. К. Огородникова, т. 1–2, Л., 1978; Химия и технология мономеров для синтетич. каучуков, Л., 1981; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 4, N. Y.–[a. o.], 1978, p. 313–37.

Ф. Е. Куперман.

БУТАДИЕН-НИТРИ́ЛЬНЫЕ КАУЧУ́КИ (бутадиен-акрилонитрильные каучуки, дивинил-нитрильные каучуки, нитрильные каучуки, БНК, СКН, бреон, бутакрил, бутапрен, крайнак, NBR, нипол N, пербунан N, тербан, хайкар, хемигум, тербан), сополимеры бутадиена с акрилонитрилом общей ф-лы

$$[-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_2-]_n-[-CH_2-CH(CN)-]_m$$

Структура и свойства каучуков. В макромолекуле Б.-н. к. большинство бутадиеновых звеньев присоединено в положениях 1,4 (ок. 80% этих звеньев имеют *транс*-конфигурацию), ~10% – в положениях 1,2. Акрилонитрильные звенья распределены в макромолекуле нерегулярно; среднее их содержание для Б.-н. к. разл. типов составляет 17–52%. Вследствие нерегулярности строения Б.-н. к. не склонны к кристаллизации.

Среднемассовая мол. масса ($\overline{M}_w$) отечественных каучуков составляет 250–350 тыс. (по данным седиментационного анализа Б.-и. к., свободного от микрогеля); индекс полидисперсности $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 3–7$ ($\overline{M}_n$ – среднечисловая мол. масса). Макромолекулы каучука характеризуются значит. длинноцепочечной разветвленностью. Б.-н. к. растворяются в кетонах, этилацетате, хлороформе, сополимеры с небольшим содержанием акрилонитрильных звеньев – также в толуоле и бензоле. Многие физ. св-ва каучуков существенно зависят от содержания в них акрилонитрильных звеньев (табл. 1).

Табл. 1. – ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ЗВЕНЬЕВ

Показатель	Содержание акрилонитрильных звеньев, %		
	17–20	27–30	36–40
Плотн. (25°С), г/см³	0,940–0,950	0,960–0,970	0,980–1,000
Т. стекл., °С	От −51 до −50	От −42 до −40	От −30 до −26
n_D^{25}	—	1,521	1,519
Плотность энергии когезии, МДж/м³	318	390	434

Б.-н. к. реагируют с O_2, Cl_2, по двойным связям – с меркаптанами, подвергаются избирательному каталитич. гидрированию по двойным связям. Нестабилизированные каучуки быстро разрушаются, особенно в присут. примесей соединений переходных металлов. При нагр. и действии ионизирующих излучений Б.-н. к. структурируются, ок. 430 °С они разлагаются с выделением HCN. Наиб. радиационностойки каучуки с ~40% акрилонитрильных звеньев. Б.-н. к. стабилизируют обычными окрашивающими или неокрашивающими антиоксидантами, напр. N-фенил-2-нафтиламином или 2,4,6-три-*трет*-бутилфенолом (1–3% от массы каучука).

Получение каучуков, их модификация. Б.-н. к. синтезируют радикальной сополимеризацией мономеров в водной эмульсии при 5 °С («холодная полимеризация») или 30 °С («горячая полимеризация») в присут. эмульгатора, напр. алкилсульфоната Na или Na-соли дибутилнафталинсульфокислоты, и регулятора мол. массы, напр. *трет*-додецилмеркаптана или диизопропилксантогендисульфида. В кач-ве инициатора полимеризации применяют окислит.-восстановит. систему, напр. $K_2S_2O_8$ и триэтаноламин. Степень превращения мономеров составляет обычно 70–80%. После обрыва полимеризации (напр., при помощи гидрохинона), введения в латекс антиоксидантов и отгонки непрореагировавших мономеров каучук коагулируют, промывают водой и сушат. Цвет Б.-н. к. от светло-желтого до темно-коричневого; содержание в них примесей (остатков эмульгаторов, влаги и др.) до 5%. Выпускные формы – брикеты, смотанная в рулоны лента, пластины, листы, крошка, гранулы, порошки.

В пром. масштабах выпускают композиции Б.-и. к. с ПВХ (обычно в соотношении 70 : 30 или 50 : 50), на основе к-рых получают озоно-, износо- и огнестойкие изделия. Существуют также др. разновидности этих каучуков: жидкие; пластифицированные диоктилфталатом; с невымываемым антиоксидантом сильно структурированные сополимеры бутадиена, акрилонитрила и 1–2% дивинилбензола; содержащие в макромолекуле 1,5–5% звеньев метакриловой к-ты. К нитрильным каучукам относят также выпускаемые в пром-сти сополимеры изопрена с акрилонитрилом, тройные сополимеры бутадиена, акрилонитрила и 2-цианэтилметакрилата, а также высоконасыщенный гидрированный нитрильный эластомер. Описаны сополимеры с регулярно чередующимися звеньями бутадиена и акрилонитрила (т. наз. альтернантные, или чередующиеся, каучуки), к-рые получают каталитич. сополимеризацией в р-ре или суспензии.

Технологические характеристики каучуков. Резиновые смеси. Вязкость по Муни (100 °С) отечественных каучуков составляет 50–70 или 90–130 (соотв. «мягкие» и «жесткие» каучуки). Для большинства типов зарубежных каучуков и их композиций с ПВХ этот показатель лежит в пределах 40–90. Перерабатывают Б.-н. к. на обычном оборудовании резиновых заводов (вальцах, смесителях, каландрах, экструдерах), изделия вулканизуют при 140–160 °С в прессах, котлах и др. «Жесткие» каучуки перед введением в них ингредиентов пластицируют.

Б.-н. к. технологически совместимы с др. каучуками, напр. бутадиеновыми, бутадиен-стирольными, полисульфидными, а также с феноло-формальд. смолами и др. Для их вулканизации применяют серу, тетраметилтиурамдисульфид (при получении теплостойких резин); ускорителями вулканизации служат, как правило, N-циклогексилбензотиазол-2-сульфенамид (сульфенамид Ц), ди(2-беизотиазолилдисульфид), 2-меркаптобензотиазол. В кач-ве наполнителей резиновых смесей используют техн. углерод (сажу), мел, каолин, SiO_2 и др., в кач-ве пластификаторов – гл. обр. сложные эфиры (фталаты, себацинаты), а также каифоль, инден-кумароновые и феноло-формальд. смолы. Общее содержание ингредиентов может изменяться в пределах 50–150 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Свойства вулканизатов. Наиб. важное св-во резин на основе Б.-н. к. – стойкость к действию агрессивных сред (бензина, керосина, мазута, смазочных масел, растит. и животных жиров, а также глицерина, этиленгликоля, формальдегида, морской воды, разб. H_2SO_4 и HCl). Резины, содержащие активные наполнители, характеризуются высокими прочностными св-вами, износостойкостью, сопротивлением тепловому старению (табл. 2). Бензо- и маслостойкость резин, а также многие др. их св-ва улучшаются с увеличением содержания в Б.-н. к. акрилонитрильных звеньев. При гидрировании Б.-н. к. резко возрастает теплостойкость резин.

Вулканизаты пригодны для эксплуатации при т-рах до 120–130 °С, а полученные на основе каучуков спец. типов с применением CdO в кач-ве активатора вулканизации – до 150–160 °С.

Газо- и водопроницаемость резин из Б.-н. к. значительно ниже, чем резин из неполярных каучуков (изопреновых, бутадиеновых, бутадиен-стирольных). Газопроницаемость тем меньше, чем больше содержание в каучуке акрилонитрильных звеньев, напр., коэф. газопроницаемости [в $м^2/(Па \cdot с)$; 25 °С] ненаполненных вулканизатов бутадиен-нитрильных каучуков с содержанием акрилонитрильных звеньев 27 и 39% составляют соотв. $2{,}9 \cdot 10^{-17}$ и $0{,}73 \cdot 10^{-17}$ (O_2), $0{,}81 \cdot 10^{-17}$ и $0{,}18 \cdot 10^{-17}$ (N_2), $23{,}5 \cdot 10^{-17}$ и $5{,}6 \cdot 10^{-17}$ (CO_2).

По теплофиз. св-вам резины из Б.-н. к. практически равноценны резинам из др. каучуков: их коэф. объемного рас-

Табл. 2.–СВОЙСТВА РЕЗИН* НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ЗВЕНЬЕВ

Показатель	Содержание акрилонитрильных звеньев, %		
	17–20	27–30	36–40
Напряжение при удлинении 300%, МПа	9–12	9–12	10–13
$\sigma_{раст}$, МПа	25–28	28–33	30–34
Удлинение, %			
относительное	500–600	625–690	590–670
остаточное	10–20	15–25	15–28
Сопротивление раздиру, кН/м	55–65	65–75	70–85
Эластичность по отскоку, %	38–44	28–33	14–16
Твердость по ТМ-2	68–72	68–72	73–75
Истираемость, $см^3/(кВт \cdot ч)$	300–330	200–250	150–200
Коэф. теплового старения (72 ч, 100°С)			
по $\sigma_{раст}$	0,6–0,7	0,8–0,9	0,85–0,95
по относительному удлинению	0,4–0,5	0,5–0,6	0,6–0,7
Коэф. морозостойкости при –15°С	0,55–0,65	0,35–0,45	0,10–0,20
Т-ра хрупкости, °С	От –60 до –50	От –50 до –40	От –30 до –25
Остаточная деформация при сжатии на 30% (72 ч, 100°С)	65–75	70–80	75–85
Изменение массы при набухании в смеси изооктана с толуолом (7:3 по объему) в течение 24 ч, %	47–57	26–34	10–16

* Наполнитель – активный техн. углерод (45–50 мас. ч.). Вулканизация 50–60 мин при 143°С.

ширения $(4–6) \cdot 10^{-4}$ $К^{-1}$, коэф. теплопроводности 0,25–0,40 Вт/(м·К), уд. теплоемкость ~2 кДж/(кг·К). Присутствие в макромолекуле каучука полярных нитрильных групп обусловливает сравнительно высокую электрич. проводимость резин, резко возрастающую с увеличением содержания акрилонитрильных звеньев; напр., для ненаполненных резин на основе каучуков с 17–20 и 36–40% этих звеньев ρ составляет соотв. 650 и 10 МОм·м. Электрич. характеристики большинства техн. резин: $\rho \sim 10^2$ МОм·м; электрич. прочность 4–12 МВ/м; ε 10–20 (при 10^3–10^6 Гц); tg δ 0,2–0,3.

Б.-н. к. и резины на их основе относятся к сгораемым материалам со сравнительно низким кислородным индексом: для каучуков он не превышает 0,2, для резин составляет 0,2–0,3.

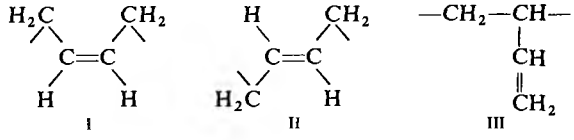
Применение каучуков. Б.-н. к. используют в произ-ве разнообразных изделий и деталей, эксплуатируемых в контакте с агрессивными средами, напр. уплотнителей, сальников, шлангов, приводных ремней, топливных баков для автомобильной, авиационной, нефтяной пром-сти, полиграфич. офсетных пластин, подошвы маслостойкой обуви и др. Каучуки применяют также как основу адгезивов, в кач-ве нелетучих и невымываемых пластификаторов пластмасс, Б.-н. к. нек-рых типов – для изготовления оболочек электрич. кабелей, эбонита и др.

Мировое произ-во Б.-н. к. св. 200 тыс. т/год (1982).

Лит.: Девирц Э. Я., Новые типы бутадиен-нитрильных каучуков, М., 1977; Бутадиен-нитрильные каучуки. Синтез и свойства, М., 1982; Синтетический каучук, под ред. И. В. Гармонова, 2 изд., Л., 1983; Dunn J. R., Coulthard D. C., Pfisterer H. A., «Rubber Chem. and Technol.», 1978, v. 51, № 3, p. 389–405; Brydson J. A., Rubber chemistry, L., 1978, p. 149-57. *А. В. Подалинский, Б. Д. Бабицкий.*

БУТАДИЕНОВЫЕ КАУЧУКИ (дивинильные каучуки, полибутадиены, СКД, СКДЛ, америпол, буден, буна СВ, диен, интен, карифлекс BR, коперфлекс, нипол BR, солпрен, эуропрен-цис и др.), полимеры 1,3-бутадиена. Наиб. значение имеют стереорегулярные Б. к., синтезируемые в р-ре в присут. катализаторов Циглера – Натты (комплексов соединений переходных металлов, гл. обр. Co, Ni, Ti, с алюминийорг. соединениями) или литийорг. катализаторов (см. табл. 1). В относительно небольших масштабах вырабатывают Б. к., получаемые в р-ре в присут. алфиновых катализаторов, напр. комплексов аллилнатрия, изопропилата натрия и NaCl, а также каучуки, синтезируемые в эмульсии или массе. К последним отиосится натрий-бутадиеновый каучук СКБ – первый в мире пром. СК, произ-во к-рого по способу С. В. Лебедева было организовано в СССР в 1932 (мономер – бутадиен, синтезированный из этанола, катализатор – металлич. Na). В современной резиновой пром-сти этот каучук утрачивает свое значение (гл. обр. из-за несовершенства технологии его произ-ва) и заменяется каучуком СКДСР, получаемым полимеризацией мономера в р-ре в присут. литийорг. катализатора и донора электронов. Особая группа Б. к. – жидкие олигомеры (см. *Жидкие каучуки*).

Структура макромолекул. Свойства каучуков. Звенья бутадиена в макромолекуле Б. к. могут иметь конфигурацию 1,4-*цис* (ф-ла I), 1,4-*транс* (II) и 1,2 (III). Соотношение этих звеньев определяется природой катализатора и условиями полимеризации (см. табл. 1).



I II III

Табл. 1.–СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛ БУТАДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

Катализатор (инициатор) полимеризации	Содержание звеньев, %		
	1,4-*цис*	1,4-*транс*	1,2
Полимеризация в растворе			
Комплексный			
кобальтовый	93–98	1–4	1–4
никелевый	93–98	1–4	1–4
титановый	87–95	2–8	2–5
Литийорганический	30–50	45–55	10–15
То же + донор электронов	5–10	10–15	75–85
Алфиновый	0–15	55–75	20–30
Полимеризация в массе			
Металлич. Na	10–15	15–25	65–70
Металлич. Li	30–35	45–55	15–20
Полимеризация в эмульсии			
Свободнорадикальный инициатор	10–20	60–75	15–25

Среднечисловая мол. масса $\bar{M}_n$ стереорегулярных Б. к. составляет 100–250 тыс., эмульсионных – 40–100 тыс. Индекс полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ($\bar{M}_w$ – среднемассовая мол. масса) существенно зависит от типа катализатора и условий полимеризации. Так, для Б. к., получаемых с применением литийорг. катализаторов, он составляет 1,1–2,0, титановых – 1,5–5,0, никелевых и кобальтовых – 2,0–8,0. Наиб. полидисперсны Б. к., синтезируемые в массе или эмульсии ($\bar{M}_w/\bar{M}_n > 10$). Макромолекулы этих каучуков характеризуются и наиб. разветвленностью. Наименее разветвлены макромолекулы Б. к., получаемых на литийорг. катализаторах. Следствие малой разветвленности и узкого ММР – неудовлетворительные технол. св-ва таких каучуков. Улучшение этих св-в достигается искусственным повышением разветвленности макромолекул (напр., благодаря использованию при полимеризации небольших кол-в спец. агентов, обычно дивинилбензола) или резким повышением индекса полидисперсности каучука до 5–10.

Б. к. хорошо раств. в ароматич. углеводородах и их хлорпроизводных, циклогексане, алифатич. углеводородах C_7 и выше. Плотность каучуков всех типов составляет 0,90–0,92 г/$см^3$ (25°С). Ряд физ. св-в каучуков зависит от структуры их макромолекул (см. табл. 2).

Б. к. с преимущественным содержанием звеньев 1,4-*цис* кристаллизуются при охлаждении; т-ра макс. скорости кристаллизации от –55 до –60°С, т-ра плавления кристаллич. фазы 4°С.

Б. к. взаимод. с бромом (р-ция идет с количеств. выходом и не сопровождается циклизацией полимера), хлором,

Табл. 2 – ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БУТАДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

Содержание звеньев, %			Т. стекл., °С	Плотность энергии когезии, кДж/моль
1,4-*цис*	1,4-*транс*	1,2		
87–95	2–8	2–5	– 105	4,31
30–50	45–55	10–15	– 95	4,61
10–20	60–75	15–25	– 85	4,98
10–15	15–25	65–70	– 50	6,62

а также с соед., содержащими подвижные атомы галогена, напр. N-галогенсукцинимидами. В р-циях гидрогалогенирования Б. к. сравнительно малоактивны. Гидрируются водородом в углеводородных р-рителях (напр., циклогексане) в присут. комплексных соед. типа катализаторов Циглера – Натты или *п*-толуолсульфонилгидразидом в диметиловом эфире диэтиленгликоля (диглиме). Под действием УФ-излучения в присут. орг. бромидов или меркаптанов *цис*- или *транс*-полибутадиены изомеризуются до равновесного соотношения *цис*- и *транс*-структур (20 : 80). В присут. свободнорадикальных инициаторов Б. к. присоединяют тиолы, при действии надкислот или гидропероксидов эпоксидируются. Реагируют с малеиновым ангидридом, хлоралем, нитрозосоединениями, карбенами. Циклизация, к-рая идет при нагр. до 140 °С в присут. конц. H_2SO_4, сопровождается образованием преим. трициклич. структур.

Б. к. окисляются медленнее, чем НК и синтетич. изопреновые каучуки, но быстрее, чем бутадиен-стирольные. Процесс сопровождается структурированием каучука. Стабилизируют Б. к. обычными окрашивающими или неокрашивающими антиоксидантами, напр. N-фенил-2-нафтиламином, N,N'-дифенил-1,4-фенилендиамином, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолом (0,3–1,5 мас. ч.; здесь и далее – в расчете на 100 мас. ч. каучука).

Получение каучуков. Для синтеза Б. к. в растворе применяют бутадиен, содержащий ⩾ 99% (по массе) основного в-ва и ⩽ 0,001% влаги. Р-рители – толуол, циклогексан, гексан, гептан, бензин. Мономер полимеризуют непрерывным способом в батарее последовательно соединенных реакторов, снабженных мешалкой и рубашкой, в к-рой циркулирует хладагент. При 25–30 °С продолжительность процесса составляет 4–8 ч, конверсия бутадиена – 80–95% в зависимости от типа катализатора (повышение т-ры до 35–40 °С, особенно в случае применения титановой каталитич. системы, приводит к заметному увеличению выхода олигомеров, придающих каучуку резкий неприятный запах). Заключительные операции технол. процесса: дезактивация катализатора (обычно с использованием соединений, содержащих подвижные атомы водорода); введение антиоксиданта; отмывка р-ра полимера от остатков каталитич. комплекса; выделение полимера, напр. методом водиой дегазации (отгонкой р-рителя и остаточного мономера с водяным паром); отделение крошки каучука от воды; сушка каучука, его брикетирование и упаковка.

В р-р каучука иногда вводят минер. масло и водную или углеводородную дисперсию техн. углерода (сажи). Такие масло- и сажемаслонаполненные каучуки характеризуются улучшенными технол. св-вами (см. также *Наполненные каучуки*).

Технология получения эмульсионных Б. к. аналогична используемой в произ-ве *бутадиен-стирольных каучуков*.

Технологические характеристики каучуков. Резиновые смеси. Вязкость по Муни (100 °С) каучуков с высоким содержанием звеньев 1,4-*цис* составляет 30–55 (наполненные каучуки получают из Б. к. с вязкостью до 75). Технол. св-ва этих каучуков хуже, чем у синтетич. изопреновых и бутадиен-стирольных. Перерабатывают стереорегулярные Б. к. (как правило, в смеси с др. эластомерами – бутадиен-стирольными, изопреновыми, хлоропреновыми, бутадиен-нитрильными и др.) на обычном оборудовании резиновых заводов – вальцах, смесителях, каландрах, экструдерах. Изделия вулканизуют обычно при 140–160 °С в прессах, котлах, спец. агрегатах.

Наиб. используемый агент вулканизации Б. к. и их смесей с др. каучуками – сера (до 2,5 мас. ч.). Иногда применяют также тетраметилтиурамдисульфид, орг. пероксиды, алкилфеноло-формальд. смолы. Ускорители серной вулканизации – гл. обр. сульфенамиды (напр., N-циклогексилбензотиазол-2-сульфенамид), их комбинации с дифенилгуанидином и др. (1–2 мас. ч.). В кач-ве наполнителей применяют преим. активный техн. углерод (50–100 мас. ч.), при получении светлых и цветных резин – высокодисперсный SiO_2, мел, каолин. Наиб. используемые пластификаторы – минер. масла с высоким содержанием ароматич. или парафино-нафтеновых углеводородов.

Свойства вулканизатов. Осн. достоинства вулканизатов стереорегулярных Б. к. – высокие эластичиость и износостойкость. Св-ва резин на основе Б. к., содержащих 87–95% звеньев 1,4-*цис* (наполнитель – активный техн. углерод; 50 мас. ч.), приведены ниже:

Напряжение при удлинении 300%, МПа	8–10
$\sigma_{раст}$, МПа	
при 20°С	20–22
при 100°С	9–11
после старения 72 ч при 100°С	12–15
Удлинение, %	
относительное	500–650
остаточное	6–12
Сопротивление раздиру, кН/м	
при 20°С	30–55
при 100°С	20–45
Твердость по ТМ-2	60–68
Эластичность по отскоку, %	
при 20°С	49–55
при 100°С	50–62
Истираемость, $см^3/(кВт \cdot ч)$	90–150
Сопротивление росту трещин, тыс. циклов	До 50

При использовании комбинаций Б. к. с другими каучуками получают вулканизаты, в к-рых сочетаются высокие прочность, сопротивление раздиру, эластичность и износостойкость.

Морозостойкость резии из Б. к. (см. табл. 3) тем выше, чем меньше их склонность к кристаллизации при охлаждении. Один из путей повышения морозостойкости резин из кристаллизующихся каучуков с высоким содержанием звеньев 1,4-*цис* – введение в макромолекулу небольших кол-в звеньев сомономера, напр. изопрена или пиперилена.

Резины из Б. к. отличаются от резин из бутадиен-стирольных и изопреновых каучуков более высокой газопроницаемостью. По стойкости к озонному старению они превосходят резины иа основе НК. Теплофиз. и электрич. св-ва вулканизатов Б. к.: коэф. объемного расширения $\sim 6{,}6 \cdot 10^{-4}\ К^{-1}$; коэффициент теплопроводности 0,18–0,19 Вт/(м · К); уд. теплоемкость ~ 2 кДж/(кг · К); $\rho \sim 10$ ТОм · м; ε 2,4–2,6 (1 кГц); tg δ 0,0007.

Табл. 3. – КОЭФФИЦИЕНТЫ МОРОЗОСТОЙКОСТИ РЕЗИН ИЗ БУТАДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЗВЕНЬЕВ 1,4-*цис*

Содержание звеньев, %	– 45°С	– 55°С
93–98	0,05–0,40	0,00–0,20
87–95	0,45–0,85	0,10–0,65
30–50	0,8–1,00	0,75–0,90

Б. к. относятся к сгораемым материалам со сравнительно низким кислородным индексом (~ 0,18).

Применение каучуков. Б. к. – каучуки общего назначения. Осн. область применения каучуков с высоким содержанием звеньев 1,4-*цис* – изготовление протекторных и обкладочных (каркас, брекер, боковина) шинных резин. Эти каучуки используют также в произ-ве РТИ (напр., конвейерных лент), низа обуви, изоляции кабеля, ударопрочного полистирола (в последнем случае примеияют и Б. к., содержащие 30–50% звеньев 1,4-*цис*) и др. Каучуки с высоким содержанием

звеньев 1,2 (СКБ, СКДСР) используют в произ-ве антифрикционных асбестотехн. изделий, линолеума, абразивного инструмента, изделий бытового назначения и др.

По объему мирового произ-ва Б. к. уступают лишь бутадиен-стирольным каучукам; выпуск Б. к. в капиталистич. странах в 1985 составил ~ 1,5 млн. т.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 1, М., 1972, с. 321–39; Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О., Химия и технология синтетического каучука, 2 изд., Л., 1975; Стереорегулярные каучуки, пер. с англ., т. 1–2, М., 1981; Бабицкий Б. Д., Кроль В. А., в кн.: Синтетический каучук, 2 изд., Л., 1983, с. 134–153; Wood L. A., «Rubber Chem. and Technol.», 1976, v. 49, № 2, p. 189–99; Brydson J. A., Rubber chemistry, L., 1978.

Б. Д. Бабицкий.

БУТАДИЕ́Н-СТИРО́ЛЬНЫЕ КАУЧУ́КИ (дивинил-стирольные каучуки, стирольные каучуки, БСК, СКС, СКМС, ДССК, америпол, интол, карифлекс, крилен, нипол, плайофлекс, SBR, синпол, солпрен, стереон, тьюфден, филпрен, юниден), сополимеры бутадиена со стиролом или α-метилстиролом общей ф-лы:

$$[-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_2-]_n-[-CH_2-CR(C_6H_5)-]_m,$$

(R – H или CH_3). Мономеры сополимеризуют в эмульсии или р-ре.

Структура и свойства каучуков. Содержание стирольных (α-метилстирольных) звеньев в макромолекуле Б.-с. к. различных типов составляет 8–45%. В макромолекулах ииаиб. распространенных эмульсионных сополимеров, содержащих 23–25% стирольных звеньев, 60–70% звеньев бутадиена присоединены в положениях 1,4-*транс*, 12–20% – в положениях 1,4-*цис* и 15–18% – в положениях 1,2. В макромолекулах таких же каучуков, синтезированных в р-ре, содержание бутадиеновых звеньев 1,4-*транс*, 1,4-*цис* и 1,2 составляет соотв. >40, 35–40 и ок. 25%. Вследствие нерегулярности строения Б.-с. к. не кристаллизуются.

Среднечисловая мол. масса $\bar{M}_n$ эмульсионных каучуков составляет ~ 10^5, полученных в р-ре – $1{,}5 \cdot 10^5$, индекс полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ – соотв. 4–7 и 1,5–2,0 (M_w – среднемассовая мол. масса). Макромолекулы Б.-с. к. имеют разветвленное строение. Каучуки содержат значит. кол-во микрогеля. Их ненасыщенность составляет, как правило, до 90% от теоретической. Б.-с. к. растворяются в ароматич., алициклич. и алифатич. углеводородах. Миогие физ. св-ва каучуков зависят от содержания в них стирольных звеньев (см. табл. 1).

Табл. 1. – ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭМУЛЬСИОННЫХ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СТИРОЛЬНЫХ ЗВЕНЬЕВ

Показатель	Содержание стирольных звеньев, %		
	~ 8	~ 23	~ 45
Плотн. (25°С), г/см³	0,900–0,910	0,930–0,940	0,990
Т. стекл., °С	От –70 до –74	От –52 до –56	От –13 до –15
n_D^{20}	1,5320	1,5350	1,5520
Плотность энергии когезии, МДж/м³	—	275–306	—

Под действием BF_3 или $H_2[SnCl_6]$ при 160–180 °С Б.-с. к. изомеризуются. При обработке в р-ре серной к-той (180 °С) они циклизуются. Гидрохлорирование каучуков при 70–100 °С и повышеиом давлении сопровождается их деструкцией. При действии *п*-толуолсульфоиилгидразида на раствор Б.-с. к. в диметиловом эфире диэтиленгликоля (диглиме) происходит исчерпывающее гидрирование двойных связей.

Окислеиие Б.-с. к. приводит к глубоким структуриым изменениям, сопровождающимся ухудшением их св-в. Для стабилизации каучуков в условиях храиения и переработки примеияют обычные антиоксиданты, напр. N-фенил-2-нафтиламин, его смесь с N,N′-дифенил-1,4-фенилеидиамином, три(*п*-ноиилфенил)фосфит (обычно не более 2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука).

Получение каучуков, их модификации. Б.-с. к. синтезируют по иепрерывной схеме в батарее последовательно соединенных реакторов (мономеры и др. компоненты реакционной смеси подают в первый реактор). Эмульсиоиные каучуки получают радикальной сополимеризацией при 5 или 50 °С (соотв. низкотемпературные, илн «холодные», и высокотемпературные, или «горячие», каучуки). При синтезе «горячих» каучуков инициатором служит $K_2S_2O_8$, при синтезе «холодных» – окислит.-восстановит. система, напр. содержащая гидропероксид циклогексилизопропилбензола, соль Fe^{2+}, этилендиаминтетраацетат Na (трилои Б), Na-соль формальдегидсульфокислоты (ронгалит). В кач-ве эмульгатора применяют мыла высших жириых к-т или к-т канифоли. Мол. массу сополимеров регулируют при помощи меркаптанов, иапр. *трет*-додецилмеркаптана. Степень превращения моиомеров обычно 60–70%, продолжительность процесса 10–12 ч. После обрыва полимеризации (для этого используют диметилдитиокарбамат Na), отгоики непрореагировавших мономеров и введения в латекс водной дисперсии стабилизатора каучук коагулируют, промывают водой и сушат. Товарные формы Б.-с. к. – брикеты и смотаниая в рулоны лента.

При синтезе Б.-с. к. в растворе в реактор подают смесь мономеров, углеводородного р-рителя (тщательно очищенных от следов влаги и кислорода) и катализатора – обычно комплекса LiAlk с электронодоиорным соединением. После окоичания полимеризации, дезактивации катализатора, введения р-ра стабилизатора и отгонки р-рителя с водяным паром полученную крошку каучука сушат и прессуют.

Эмульсионные Б.-с. к. содержат до 8–9% некаучуковых в-в, гл. обр. орг. кислот. Кол-во примесей в каучуках, синтезированных в р-ре, намного меньше.

На основе низкотемпературиых сополимеров получают масло-, саже- и сажемаслонаполненные каучуки. Наполнители вводят в латекс (после обрыва полимеризации и отгонки непрореагировавших мономеров) с целью облегчения послед. переработки каучука и улучшения технол. характеристик резиновых смесей (см. также *Наполненные каучуки*).

Технологические характеристики каучуков. Резиновые смеси. Вязкость по Муни (100 °С) большинства типов Б.-с. к. составляет 40–60; за рубежом вырабатывают спец. эмульсионные каучуки с вязкостью по Муни 25–35 и 100–130 (соотв. «мягкие» и «жесткие»). Перерабатывают Б.-с. к. на обычном оборудовании резиновых заводов (вальцах, смесителях, каландрах, экструдерах). Изделия вулканизуют при 140–180 °С в прессах, котлах, спец. агрегатах. Техиол. св-ва каучуков улучшаются с повышением содержания в них стирольных звеньев. Наиб. легко перерабатываются низкотемпературные эмульсионные каучуки, ииаиб. трудно-синтезируемые в р-ре. «Жесткие» каучуки в случае необходимости подвергают термоокислит. пластикации при 130–140 °С.

Б.-с. к. технологически совместимы с др. каучуками – иатуральным, синтетич. изопреновым, бутадиеновым, бутилкаучуком и др. Для улучшения клейкости резиновых смесей Б.-с. к. совмещают, напр., с феноло-формальд. или инден-кумароновыми смолами, для повышения стойкости вулканизатов к действию р-рителей – с бутадиен-иитрильными, хлоропреновыми или полисульфидными каучуками.

Осн. вулканизующий агент для Б.-с. к. – сера; при получении резин с улучшенной теплостойкостью применяют тетраметилтиурамдисульфид или орг. пероксиды. Ускорителями серной вулканизации служат ди(2-бензотиазолил)дисульфид, N-циклогексилбензотиазол-2-сульфенамид (сульфенамид Ц) и др. В кач-ве наполнителей резиновых смесей используют техн. углерод (чаще активный), а также мел, каолин и др.; кол-во этих ингредиентов может достигать 100–150 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Свойства вулканизатов. Резины на основе Б.-с. к., содержащие активные наполнители, характеризуются достаточно высокими прочностными св-вами, износостойкостью и эластичностью (см. табл. 2). Вулканизаты низкотемпературных эмульсионных каучуков превосходят по прочностным

Табл 2.-СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ БУТАДИЕН-α-МЕТИЛСТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКОЛО 23% СТИРОЛЬНЫХ ЗВЕНЬЕВ*

Показатель	Каучук без масла-наполнителя	Каучук, содержащий ароматич масло, %	
		15	27
Напряжение при удлинении 300%, МПа	7 3	6,8	6,0
$\sigma_{раст}$, МПа	31	27	23,5
Удлинение, %			
относительное	680	640	660
остаточное	14	20	15
Сопротивление раздиру, кН/м	54	56	39
Эластичность по отскоку, %	38	28	31
Твердость по ТМ-2	65	70	59
Истираемость, мм^3 (на 40 м пути)	27	37	57
Сопротивление разрастанию трещин при многократном изгибе, тыс циклов до разрушения образца	150	20	15
Коэф теплового старения (72 ч, 100°С)			
по $\sigma_{раст}$	0,70	0 75	0 65
по относительному удлинению	0,50	0 55	0,46
Коэф температуростойкости при 100°С			
по $\sigma_{раст}$	0,33	0 32	0,20
по относительному удлинению	0,62	0,62	0,49

* Наполнитель – активный техн углерод (40–50 мас ч) Вулканизация 80 мин при 143°С

св-вам вулканизаты высокотемпературных. Резинн из Б-с. к, синтезированного в р-ре, обладают неск. лучшей морозостойкостью, эластичностью и износостойкостью и меньшим теплообразованием, чем резины из эмульсионных каучуков. С увеличением содержания в макромолекуле каучука стирольных звеньев возрастают прочность при растяжении и сопротивление раздиру, но ухудшаются эластичность и морозостойкость резин.

Резины из Б.-с. к. достаточно стойки к действию конц р-ров щелочей и к-т, а также спиртов, кетонов и эфиров По устойчивости в ароматич. и алифатич. углеводородах, минер. маслах, растит. и животных жирах они превосходят резины из НК, а по газопроницаемости практически равноценны им. По теплофиз. св-вам вулканизаты Б-с. к. мало отличаются от вулканизатов др. каучуков: их коэф. объемного расширения $(5,3–6,6)\cdot10^{-4}$ К$^{-1}$, коэф. теплопроводности 0,22–0,30 Вт/(м·К), уд. теплоемкость 1,5–1,9 кДж/(кг·К). Электрич. характеристики резин: $\rho \sim 7$ ТОм·м; ε 2,4–2,6 (1,5–20 МГц); tg δ 0,006.

Применение каучуков. Б.-с. к. – типичные каучуки общего назначения, используемые гл. обр. в произ-ве шин (обычно в комбинации с НК, синтетич. изопреновым или стереорегулярным бутадиеновым каучуком). На основе Б.-с. к. изготовляют также многочисленные РТИ (конвейерные ленты, рукава, профили, формовые детали), а также изоляцию кабелей, обувь, спортивные изделия и др.

Мировое произ-во Б.-с. к. превышает 4 млн. т/год (1982), по объему выпуска они занимают первое место среди всех СК.

Лит Синтетический каучук, под ред. И В Гармонова, 2 изд, Л, 1983, с 300–10, 193–238, Brydson J A, Rubber chemistry, L., 1978, Wood L A, «Rubber Chem and Technol», 1976, v 49, N 2, p 189–99

Б Д Бабицкий, В А Дроздов

БУТАДИО́Н (бутазолидин; фенилбутазон; 4-бутил-1,2-дифенилпиразолидин-3,5-дион), мол. м. 308,39; бесцв. кристаллы, т. пл. 104–107 °С; практически не раств. в воде, раств. в этаноле, хлороформе, диэтиловом эфире, хорошо раств. в водных р-рах щелочей и ацетоне. Получают конденсацией гидразобензола с бутилмалоновым эфиром



в присут. алкоголята Na. Б. – противовоспалит. ср-во, обладает анальгетич. и жаропонижающими св-вами. Применяется для лечения ревматич. и др. воспалит заболеваний. Быстро всасывается из желудочно-кишечного тракта; интенсивно связывается белками сыворотки крови, полностью метаболизируется в печени, превращаясь в оксифенилбутазон; выводится из организма в осн. с мочой $ЛД_{50}$ 500 мг/кг (крысы, перорально) *Г Я Шварц*

БУТАНДИОЛЫ, то же, что *бутиленгликоли.*

БУТАНОЛЫ, см *Бутиловые спирты.*

БУТАНЫ C_4H_{10}, мол. м. 58,123. Существуют 2 изомера нормальный бутан (*н*-Б.) $CH_3(CH_2)_2CH_3$ и изобутан (2-метилпропан, триметилметан; *изо*-Б.) $(CH_3)_3CH$. Бесцв. газы (см табл), раств в орг. р-рителях, не раств. в воде; *изо*-Б образует кристаллогидраты.

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА БУТАНОВ

Показатель	*н*-Б	*изо*-Б
Т пл, °С	– 138,35	– 159,60
Т кип, °С	– 0,50	– 11,73
d_4^{20} (жидкость)	0,5788	0,5572
n_D^{20} (жидкость)	1,3326	1,3514 – 25
η (– 10°С, жидкость), кПа с	0,227	0,238
γ (– 30°С), кН/м	18,43	16,48
$t_{крит}$, С	152 01	134,98
$p_{крит}$, МПа	3 675	3,534
$d_{крит}$, кг/м^3	228	221
C_p^0(298,15 К), кДж/(кг К)	1,678	1,667
S_{298}^0, кДж/(кг К)	5,340	5 073
$\Delta H^0_{исп}$(298,15 К), кДж/моль	21,5	19,2
$\Delta H^0_{обр}$(298,15 К), кДж/моль	– 126,1	– 134 5
$\Delta H^0_{сгор}$(газ, H_2O жидкая), кДж/моль	– 2878,52	– 2871,65
Фактор сжимаемости (300 К, 0,098 МПа)	0,9684	0,9706
КПВ, %	1,8–9,1	1 8–8 4
Т самовоспл, °С	405	462
Октановое число (исследовательский метод)	95	100

Б. – типичные насыщенные алифатич углеводороды Содержатся в газовом конденсате и нефтяных газах в кол-вах (в зависимости от месторождения, % по массе) *н*-Б. – 0,12–6,54 и 0,16–12,1, *изо*-Б. – 0,56–0,72 и 0,27–6,01 соотв. В пром-сти Б. выделяют из указанных прир источников и из продуктов каталитич. крекинга и гидрокрекинга нефтяных фракций с послед. ректификацией. В пром-сти *изо*-Б получают также из *н*-Б.; осн. способ – каталитич. изомеризация: *н*-Б. $\overset{k_1}{\rightleftarrows}$ *изо*-Б. [k_1 1,27 (400 К) и 0,84 (500 К)]. Р-цию осуществляют в газовой фазе (150–200 °С, 1,4–2,8 МПа; кат. – Pt на носителе, выход 58–60% по объему за проход) или в жидкой фазе (50–130 °С, 2,1 МПа; кат. – $AlCl_3$; выход 60%). В наиб. распространенном процессе из бутановой фракции выделяют *изо*-Б, а *н*-Б. смешивают с H_2, нагревают и подвергают изомеризации в газовой фазе. Из продуктов р-ции извлекают *изо*-Б после охлаждения и отделения фракции, содержащей H_2, к-рую возвращают в реактор В отечественном процессе изомеризацию *н*-Б осуществляют в жидкой фазе при 180–220 °С, давлении 3,5–4,0 МПа, мольном соотношении H_2 : *н*-Б. = = 1 : 1; выход *изо*-Б. за проход ⩾ 49% (по массе). На произ-во 1 т *изо*-Б. расходуется 1,109 т бутановой фракции, 0,0105 т H_2.

Б. – легкие высокооктановые компоненты моторного топлива для карбюраторных двигателей внутр. сгорания, *н*-Б. – сырье для получения бутенов и 1,3-бутадиена, уксусной к-ты, малеинового ангидрида; *изо*-Б – сырье в произ-ве высокооктановых компонентов автомобильных бензинов (алкилированием изопарафинов низшими олефинами), изобутилена и *трет*-бутилгидропероксида.

Б. – горючие газы (см. табл.). Вредно действуют на нервную систему; ПДК 300 мг/м^3.

Лит. Берлин М А, Гореченков В Г, Волков Н П, Переработка нефтяных и природных газов, М., 1981, Selected values of properties of hydrocarbons and related compounds, v 1-7, Texas, 1975

Г В Дроздов

БУТЕ́НЫ (бутилены) C_4H_8, мол м 56,11. Существуют 1-Б. (α-бутилен) $CH_2{=}CHCH_2CH_3$; 2-Б. (β-бутилен, псевдобу-

тилен) $CH_3CH{=}CHCH_3$ (в виде *цис-* и *транс*-изомеров); изобутен (изобутилен, 2-метилпропен) $(CH_3)_2C{=}CH_2$ (*изо*-Б.).

Б.–бесцветные газы с резким, неприятным запахом (см. табл.).

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА БУТЕНОВ

Показатель	1-Б.	*цис*-2-Б.	*транс*-2-Б.	*изо*-Б.*
Т. пл., °С	– 185,35	– 138,992	– 105,533	– 140,337
Т. кип., °С	– 6,25	3,718	0,88	– 6,896
Плотн. (20°С; жидкость), г/см³	0,5951	0,6213	0,6042	0,5942
n_D^{25}	1,3792	1,3946	1,3862	1,3811
$p_{крит}$, МПа	4,0226	4,205	4,1036	4,0003
$t_{крит}$, °С	146,4	162,43	155,48	144,75
$d_{крит}$, г/см³	0,234	0,240	0,236	0,235
Давление пара при 37,8°С, МПа	0,396	0,299	0,328	0,417
Константы ур-ния температурной зависимости давления (p, кПа) пара: $p = A - B/T + C$				
температурный диапазон, °С	От – 82 до + 13	От – 73,4 до + 23	От – 76 до + 20	От – 82 до + 12
A	7,7180	7,74436	7,74462	7,71644
B	926,1	960,1	960,8	932,2
C	240,0	237,0	240,0	240,0
C_p^0(25°С), кДж/(кг·К)				
газа	1,5289	1,4087	1,5675	1,5905
жидкости	2,3003	2,2517	2,2773	2,3380
S_{298}^0, Дж/(моль·К)	305,6	300,8	296,5	293,6
$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	– 0,12	– 6,99	– 11,17	– 16,90
$\Delta H_{сгор}^0$, кДж/моль	– 27170	– 2710,23	– 2704,79	– 2700,02
$\Delta H_{исп}^0$, кДж/кг				
при т. кип.	391,18	416,74	406,18	394,78
при 25°С	359,21	359,08	380,87	367,46
γ, мН/м (20°С)	12,5	15,07	13,43	12,42
Т. самовоспл., °С	384	—	324	465
КПВ, %	1,6–10	1,7–9,7	1,7–9,7	1,8–9,6

* с 2,208 (0°С).

Б. очень плохо раств. в воде, хорошо – в спирте и эфире. Образуют азеотропные смеси: *транс*-2-Б. – с *н*-бутаном (20,5% 2-Б.; т. кип. 0,3 °С); 2-Б. – с бутадиеном (23% 2-Б.; т. кип. – 5,53 °С).

Обладают всеми хим. св-вами олефинов. Присоединяют по двойной связи H_2, галогены, галогеноводороды и т. д. Скорость электроф. присоединения убывает в ряду: *изо*-Б. ≫ 1-Б. > 2-Б. Алкилируют в присут. кислотных катализаторов парафиновые и ароматич. углеводороды. Б. окисляются O_2 воздуха в присут. катализаторов (напр., Ag_2O) в эпоксиды, щелочным р-ром $KMnO_4$ – в гликоли, при окислении HIO_4, $(CH_3COO)_4Pb$ и др. распадаются по двойной связи с образованием карбонильных соед. При каталитич. дегидрировании 1- и 2-Б. (*н*-бутены) превращ. в бутадиен. Б. изомеризуются под действием разл. катализаторов: 1-Б. – в 2-Б. ($BF_3 - Al_2O_3$; $BF_3 - H_2O$; 60%-ная H_2SO_4 при нагр.); *н*-Б. – в *изо*-Б. (H_3PO_4, 200–400 °С; α-Al_2O_3, 450 °С; SiO_2, 520 °С и др.). Легко полимеризуются под действием к-т Льюиса, кат. Циглера – Натты и др. (см. *Полибутен*, *Полиизобутилен*). Скорость полимеризации уменьшается в ряду: *изо*-Б. ≫ 1-Б. > *цис*-2-Б. > *транс*-2-Б. *изо*-Б. сополимеризуется с 1–5% изопрена в присут. $AlCl_3$ при т-рах ок. – 100 °С с образованием бутилкаучука. В присут. кислотных кат. (напр., разб. H_2SO_4) *изо*-Б. образует с формальдегидом 4,4-диметил-1,3-диоксан (р-ция Принса), разложением к-рого получают изопрен.

В пром-сти Б. получают: а) как побочный продукт произ-ва бензинов или этилена каталитич. и термич. крекингом либо пиролизом жидких нефтепродуктов и нефтяных газов; выходы Б. на пропущенное сырье в трех указанных методах соотв. 3–10, 1–2 и 0,4–5% (по массе); б) каталитич. дегидрированием бутанов, выделяемых из газов нефтепереработки и попутных газов. Дегидрирование изобутана осуществляют на алюмохромовом кат. при 560–600 °С и давлении 0,1–0,2 МПа; выход *изо*-Б. 42–48%; о получении этим способом *н*-Б. см. 1,3-*Бутадиен*. Из фракции углеводородов C_4 *изо*-Б. выделяют экстракцией 45–65%-ной H_2SO_4 или с помощью ионообменных смол, *н*-Б. могут быть выделены селективной адсорбцией на молекулярных ситах, 1-Б. и 2-Б. разделяют ректификацией.

В лаборатории чистый 1-Б. может быть получен пропусканием паров *н*-бутанола над свободной от к-т Al_2O_3 при 300–425 °С; *цис*-2-Б. – кипячением (±)-2,3-дибромбутана с Zn в спирте или нагреванием 1-бромдиэтилсульфона; *транс*-2-Б. – кипячением с Zn в спирте *мезо*-2,3-дибромбутана или нагреванием гидробромида тиглиновой к-ты с р-ром соды до 70 °С; *изо*-Б. – дегидратацией 2-метил-1-пропанола.

Б. применяют для произ-ва алкилата, жидкого топлива, бутадиена, изопрена, бутилкаучука, полиизобутилена, полибутеиов, метилэтилкетона, антиоксидантов и др.

Б. раздражают слизистые оболочки глаз и дыхат. путей; ПДК 0,15 мг/л. Горючи, взрывоопасны; т. всп. от – 80 до – 73 °С.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 1, М., 1972, с. 350–51, 804–05; Справочник нефтехимика, под ред. С. К. Огородникова, т. 1–2, Л., 1978; Химия и технология мономеров для синтетических каучуков, Л., 1981; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 4, N. Y.-[a. o.], 1978, p. 346–75. *Ф. Е. Куперман.*

БУТИЛАКРИЛА́ТЫ (бутиловые эфиры акриловой к-ты) $CH_2{=}CHCOOC_4H_9$, мол. м. 128,17; бесцв. жидкости (см. табл.) с неприятным резким запахом; хорошо раств. в орг. р-рителях, плохо – в воде, напр. 0,2 мас. ч. *н*-Б. и изобутилакрилата (*изо*-Б.) раств. в 100 частях воды (р-римость воды в 100 мас. ч. соответствующих эфиров – 0,7 части и 0,6 части). Б. образуют азеотропные смеси с водой (напр., *н*-Б. – с 41% H_2O; т. кип. 94,2 °С) и спиртами.

СВОЙСТВА БУТИЛАКРИЛАТОВ $CH_2{=}CHCOOR$

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм рт. ст.	d_4^{25}	n_D^{25}	КПВ, %	Т. всп., °С	Т. самовоспл., °С
н-Бутилакрилат* R=$(CH_2)_3CH_3$	– 64	147,4; 35,5/10	0,8935	1,4156	1,5–9,9	40,5	267
Изобутилакрилат R=$CH_2CH(CH_3)_2$	– 61	132,7; 61–63/51	0,8840	1,4124	1,87–8,0	30	340
трет-Бутилакрилат R=$C(CH_3)_3$	—	120	0,8790	1,4080	—	18,9	—

* η 0,9 мПа·с.

Б. – типичные *эфиры сложные*. Гидролизуются в присут. к-т или щелочей, переэтерифицируются в присут. кислых катализаторов, CH_3ONa. Кроме того, Б. легко полимеризуются под действием тепла, света, инициаторов, а также легко сополимеризуются, напр. с акриловой к-той, ее солями и эфирами, акриламидом, метакрилатами, акрилонитрилом, виниловыми мономерами, бутадиеном (см. *Полиакрилаты*). Для предотвращения самопроизвольной полимеризации Б. ингибируют гидрохиноном, его монометиловым эфиром, пирокатехином, *п-трет*-бутилпирокатехином и др. (0,001–0,1% по массе).

По двойной связи Б. присоединяют H_2, галогены, HHal, HCN, NH_3, амины, амиды, спирты, фенолы, нитропарафины и др., вступают в р-цию Дильса – Альдера, присоединяются к ацетилену, олефинам, тетрафторэтилену, подвергаются карбонилированию, теломеризации, эпоксидированию и мн. др. р-циям.

В пром-сти Б. получают: 1) этерификацией акриловой к-ты бутиловым спиртом, взятым в небольшом избытке (кат. – H_2SO_4, ионообменная смола); примесь спирта отделяют перегонкой с водяным паром или азеотропной ректификацией; 2) переэтерификацией метилакрилата бутанолом в присут. катализатора (напр., H_2SO_4); 3) взаимод. этиленциангидрина с бутиловым спиртом в присут. H_2SO_4 и H_2O по схеме:

$$HOCH_2CH_2CN \xrightarrow{C_4H_9OH} HOCH_2CH_2COOC_4H_9 \rightarrow CH_2{=}CHCOOC_4H_9$$

В лаборатории Б. получают двумя первыми способами. Хранят Б. с добавкой ингибитора при т-рах не выше 25 °С. От ингибитора (гидрохинона) очищают щелочной промывкой или вакуумной дистилляцией. *н*-Б. и *изо*-Б. – мономеры для получения полибутилакрилатов, акрилатных каучуков, а также разл. сополимеров.

Б. вызывают нарушения липоидно-жирового обмена, острый дерматит; ПДК для *н*-Б. и *трет*-Б. 10 мг/м³.

Лит Энциклопедия полимеров, т 1, М, 1972, с 31–35, Николаев А Ф, Технология пластических масс, Л, 1977, с 115, 118, Ullmanns Encyklopadie, 4 Aufl, Bd 7, Weinheim, [1974], S 88–90 *Ф А Чернышкова*

БУТИЛАМИ́НЫ C_4H_9NRR'. В статье рассмотрены первичные, вторичные и третичные амины, содержащие только бутильные остатки (см. табл.). Бесцв. жидкости с аммиачным запахом. Первичные Б. (R = R′ = H) смешиваются с водой в любом соотношении, вторичные (R = C_4H_9, R′ = = H) плохо раств. в воде, третичные (R = R′ = C_4H_9) практически не растворяются. Б. смешиваются со спиртом, эфиром, бензолом. По хим. св-вам Б – типичные алифатич. *амины*.

В ряду *н*-, *изо*-, *втор*-, *трет*-Б. возрастает объем алкильных групп, вследствие чего из-за стерич затруднений *три-изо*-Б. получается с трудом, три-*втор*-Б. и трн-*трет*-Б неизвестны. Нуклеофильность *трет*-Б из-за большого объема алкильной группы понижена, для ди-*трет*-Б. нуклеоф. р-ции вообще не характерны, хотя он обладает высокой основностью. Отсутствие атомов Н в α-положении к группе NH_2 определяет и нек-рые особенности р-ций *трет*-Б. и ди-*трет*-Б.

амины, а также соли четвертичных аммониевых соединений $[(C_4H_9)_4N]Hal^-$. С возрастанием степени разветвленности бутильного радикала увеличивается выход побочных олефинов: $(CH_3)_3CHal + NH_3 \rightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + NH_4Hal$.

В пром-сти и лаборатории *трет*-Б. получают кислотным или щелочным гидролизом N-*трет*-бутиламидов, обычно N-*трет*-бутилформамида, синтезируемого из *трет*-бутанола: $(CH_3)_3COH + HCN \xrightarrow{H^+} HCONHC(CH_3)_3 \xrightarrow{NaOH} (CH_3)_3CNH_2 + HCOONa$

Препаративно *трет*-Б. получают также щелочным гидролизом N-*трет*-бутил- и N,N′-ди-*трет*-бутилмочевин.

Б. применяют в произ-ве эмульгаторов, экстрагентов, ингибиторов коррозии, лек. в-в, ускорителей вулканизации и антиоксидантов для резин, пестицидов и др.

Б. раздражают кожу и слизистые оболочки.

Лит Гембицкий П А [и др], в сб Исследования в области химии полиэтиленимина и его применение в промышленности, М, 1974, с 9–14, Общая органическая химия, пер с англ, т 3, М, 1982, с 11–91, Sommer H J, Lipp H I, Jakson L L, «J Org Chem», 1971, v 36, N 6, p 824, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 2, N Y – [a o], 1978, p 275–83 *В А Бобылев*

БУТИЛАЦЕТА́ТЫ (бутиловые эфиры уксусной к-ты) $CH_3COOC_4H_9$, мол. м. 116,16; бесцв. жидкости (см. табл.) с фруктовым запахом; хорошо раств. в орг. р-рителях, р-римость в воде *н*-Б. – 1% по массе (воды в *н*-Б. – 1,37%), изобутилацетата (*изо*-Б.) – 0,6%, *втор*-Б. – 4%. Образуют двойные азеотропные смеси с водой и спиртом, напр. *н*-Б. – с 26,7% H_2O (т. кип. 90,2 °С), *втор*-Б. – с 19,4% H_2O (т. кип. 86,6 °С), *изо*-Б. – с 29% H_2O (т. кип. 90,2 °С), а также

СВОЙСТВА БУТИЛАМИНОВ

Соединение	Мол м	Т пл, °С	Т кип, °С	d_4^{20}	n_D^{20}	η, мПа с (25°С)	μ, Кл м	pK_a (вода, 25°С)	Т всп, °С	ПДК, мг/м³
Бутиламин $CH_3(CH_2)_3NH_2$	73,14	– 50,5	77,8	0,7414	1,4044	0,68	$4,7\ 10^{-30}$	10,78	– 12	10
Дибутиламин $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2NH$	129,24	– 61,9	159,6	0,7660	1,4175	0,91	$3,63\ 10^{-30}$	11,25	45	10
Трибутиламин $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_3N$	185,36	– 70	216,5	0,7782	1,4297	1,35	$2,6\ 10^{-30}$	11,04	97	—
втор-Бутиламин $CH_3CH_2CH(NH_2)CH_3$	73,14	– 104,5	63	0,7246	1,3928	0,44	$4,27\ 10^{-30}$	10,56	– 10	—
Ди-*втор*-бутиламин $[CH_3CH_2CH(CH_3)]_2NH$	129,24	– 104	135,8	0,7534	1,4162	—	—	11,01	24	—
Изобутиламин $(CH_3)_2CHCH_2NH_2$	73,14	– 85,5	68,9	0,7360	1,3970	0,55	$4,23\ 10^{-30}$	10,51	– 10	5
Диизобутиламин $[(CH_3)_2CHCH_2]_2NH$	129,24	– 73,5	139,5	0,7450	1,4093	0,69	—	10,91	26	5
Триизобутиламин $[(CH_3)_2CHCH_2]_3N$	185,36	– 21,8	191,5	0,7662	1,4234	—	—	10,30	—	—
трет-Бутиламин $(CH_3)_3CNH_2$	73,14	– 72,65	44,5	0,6960	1,3790	—	$4,3\ 10^{-30}$	10,45	– 8	1

Трибутиламин – эффективный акцептор к-т; сам не вступает в р-цию кватернизации. В его присут. удается провести быстро и в мягких условиях прямую исчерпывающую кватернизацию первичных и вторичных аминов, ди- и полиаминов и даже полимерных аминов, напр. полиэтиленимина.

н-Б. и *изо*-Б. обнаружены в тканях организма человека.

В пром-сти Б. (кроме *трет*-Б.) получают аминированием спиртов аммиаком в присут. H_2 и катализаторов (напр, Ni на Cr_2O_3 или Al_2O_3) при 160–220 °С и повышенном давлении:

$$C_4H_9OH + NH_3 \rightarrow C_4H_9NH_2 \rightarrow (C_4H_9)_2NH \rightarrow \rightarrow (C_4H_9)_3N$$

С увеличением молярного соотношения NH_3 : спирт выход первичных Б возрастает. Вместо спиртов можно использовать альдегиды или кетоны; в этих случаях р-ция сильно экзотермична.

Препаративно *н*-Б., *изо*-Б., *втор*-Б. получают взаимод. бутилгалогенидов с NH_3, первичными или вторичными аминами. Последовательно образуются моно-, ди- и трибутил-

тройные смеси: *н*-Б. (35,3%) – *н*-бутанол (27,4%) – H_2O (37,3%) с т. кип. 89,4 °С; *втор*-Б. (23%) – *втор*-бутанол (45%) – H_2O (32%) с т. кип. 86 °С; *изо*-Б. (46,5%) – изобутанол (23,1%) – H_2O (30,4%) с т. кип. 86,8 °С.

По хим. св-вам Б. – типичные *эфиры сложные*. Легко гидролизуются в присут. к-т или щелочей, переэтерифицируются в присут. кислых катализаторов.

В пром-сти Б. получают этерификацией уксусной к-ты соответствующим бутанолом в присут. H_2SO_4 при 100–110 °С по непрерывной схеме. Б. отгоняют в виде тройного азеотропа с водой и спиртом. На получение 1 т *н*-Б расходуется 0,71 т *н*-бутанола, 0,55 т уксусной к-ты и 0,4–4 кг H_2SO_4; выход 95% (в пересчете на уксусную к-ту). Выход других Б. несколько ниже из-за побочных р-ций, напр. образования простых эфиров. *трет*-Б. получают также из изобутилена и уксусной к-ты: $CH_3COOH + (CH_3)_2C{=}CH_2 \rightarrow CH_3COOC(CH_3)_3$; переэтерификацией низших ацетатов, напр. метилацетата.

Наиб. практич. значение имеют *н*-Б. и *изо*-Б. – р-рители нитро-, этил- и ацетилцеллюлозы, перхлорвиниловых, полиакриловых и др. лакокрасочных материалов, хлоркаучука, натуральных и синтетич. смол, растит. масел, жиров

СВОЙСТВА БУТИЛАЦЕТАТОВ

Соединение	Т пл., °С	Т кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
н-Бутилацетат* $CH_3COO(CH_2)_3CH_3$	−76,8	126,3	0,8813	1,395
Изобутилацетат** $CH_3COOCH_2CH(CH_3)_2$	−98,9	116,5	0,858	1,3901
трет-Бутилацетат $CH_3COOC(CH_3)_3$	—	96	0,896	1,386–1,388
втор-Бутилацетат $CH_3COOCH(CH_3)C_2H_5$	—	112,2	0,870	1,3941

* η 0,732 мПа с (20°С), 0,304 мПа с (100°С), давление пара при 20°С 2,4 кПа, летучесть по отношению к эфиру 11,8 ** η 0,710 мПа с (20°С), 0,290 мПа с (100°С), давление пара при 20°С 1,7 кПа, летучесть по отношению к эфиру 7,7

и др.; экстрагенты душистых в-в; душистые в-ва, входящие в состав фруктовых эссенций, парфюм. композиций.

Пары Б раздражают слизистые оболочки глаз и дыхат. путей, вызывают сухость кожи; ПДК 200 мг/м³ (*н*-Б. и *трет*-Б.), 150 мг/м³ (*изо*-Б.). Порог запаха для *н*-Б. и *втор*-Б. 0,03 мг/л. Для *н*-Б. т. всп. 25–29 °С, т. самовоспл. 421 °С, для *изо*-Б.–соотв. 18–23 °С и 423 °С; для *втор*-Б. т. всп. 31,1 °С; КПВ 1,7–15% (*н*-Б.).

Лит Полякова З П., «Химическая промышленность за рубежом», 1984, № 4, с 1 8

Ф А Чернышкова.

трет-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИ́Д (гидроперекись *трет*-бутила) $(CH_3)_3C—OOH$, мол м. 90,12; бесцв жидкость с резкнм запахом, т. пл. −5,5 °С, т. кип. 133 °С, d_4^{20} 0,896, n_D^{20} 1,40065, η 4,45 мПа с (20 °С), 1,03 мПа·с (70 °С); ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$ (мм рт. ст.) = 8,891 − 2432/*T*, $\Delta H^0_{исп}$ 48,1 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −218,7 кДж/моль (25 °С), μ 6,23·10⁻³⁰ Кл·м (20 °С); раств. в воде (11%) и большинстве орг. р-рителей; pK_a 12,8 (20 °С; вода)

Длины связей (нм): 0,1459 (С—О), 0,1473 (О—О), 0,100 (Н—О), углы Н—О—О 100°, С—О—О 109,7°, С—С—О 109,6°, двухгранные углы С—О—О—Н 100° и С—С—О—О 60°.

Из подкисленных р-ров иодидов металлов на холоду Б. легко выделяет иод. Б. окисляет фосфины R_3P до R_3PO, эпоксидирует (кат.–соед. V и Mo) олефины. При иагр. разлагается на O_2 и *трет*-бутанол, в орг. р-рителях–до смеси *трет*-бутанола, ацетона и CH_4. Для 0,2 М р-ра в бензоле $T_{1/2}$ 530 ч (130 °С), 120 ч (145 °С) и 29 ч (160 °С).

Получают Б. автоокислением сжиженного изобутана и алкилированием H_2O_2 изобутиленом или *трет*-бутанолом (кат $-H_2SO_4$).

Б.–инициатор полимеризации, отвердитель полиэфирных и меламино-формальд. смол; эпоксидирующий агент; отбеливатель масел и др. ингредиентов косметич. препаратов; добавка к дизельным топливам для повышения цетанового числа. Используется также для синтеза алкил-*трет*-бутилпероксидов $R—OO—C(CH_3)_3$ и пероксиэфиров $(CH_3)_3C—OO—C(O)R$.

Раздражает слизистые оболочки глаз, кожу; ПДК 5 мг/м³. Б. пожаро- и взрывоопасен, т. воспл. 226 °С (задержка 5 с); нечувствителен к удару, слабо чувствителен к трению.

Лит Антоновский В Л, Органические перекисные инициаторы, М, 1972, Антоновский В Л, Бузланова М М, Аналитическая химия органических пероксидных соединений, М., 1978

В Л Антоновский

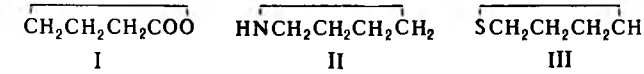
БУТИЛЕНГЛИКО́ЛИ (бутандиолы) $C_4H_8(OH)_2$, мол. м. 90,12 Наиб. практич. значение имеют 1,3-Б. $CH_3CH(OH)CH_2CH_2OH$ (1,3-бутандиол, β-бутиленгликоль, α-метилтриметиленгликоль) и 1,4-Б $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$ (1,4-бутандиол, тетраметиленгликоль)–бесцв. вязкие низколетучие жидкости сладковатого вкуса (см. табл.). Хорошо раств. в воде, спиртах, ацетоне, умеренно–в эфире, хлорбензоле, CCl_4, плохо–в неполяриых р-рителях. 1,3-Б. раств. в дибутилфталате, метилэтилкетоне и др. подобных р-рителях, не раств. в нормальных алифатич. углеводородах.

СВОЙСТВА БУТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

Показатель	1,3-Б.	1,4-Б
Т-ра замерзания, °С	−77	20,2
Т кип., °С/мм рт ст	207,5/105 10	228,123/10
d_4^{20}	1,004	1,017
n_D^{20}	1 4410	1,4461
η, мПа с	103,9 (25°С)	84,9 (20°С)

По хим. св-вам Б.–типичные *гликоли*. С карбоновыми к-тами, их ангидридами и галогенаигидридами (кат.–мииер. к-та) образуют сложные эфиры; при этом первичная группа ОН реагирует легче третичной. 1,4-Б. образует диэфиры, с дикарбоновыми к-тами–линейные сложные полиэфиры, причем иек-рые к-ты, напр. щавелевая, яитариая, глутаровая, адипиновая, легко взаимод. в отсутствие катализатора. При дегидратации водиых р-ров 1,4-Б. в присут. H_3PO_4 при 165–185 °С получают тетрагидрофуран, при дегидратации 1,3-Б. (280 °С; Na_3PO_4)–бутадиен (выход до 80%).

1,4-Б. дегидрируется при 200–250 °С в жидкой или паровой фазе (кат.–соли Cu на носителе) в γ-бутиролактон (ф-ла I; выход до 90%); при нагр. с NH_3 (200–400 °С; кат.–Al_2O_3 или ThO_2) или амииами превращ. соотв. в пирролидин (II) или N-алкилпирролидииы; при нагр. с H_2S–в тетрагидротиофен (III):

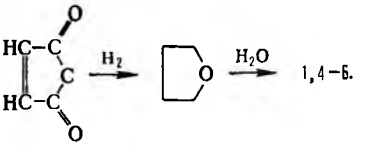


I II III

винилируется в присут. KOH ацетиленом (170–180 °С, давл. 1,7–2 МПа) с образованием моно- и дивииниловых эфиров: $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH + CH{\equiv}CH \rightarrow$ $\rightarrow CH_2{=}CHO(CH_2)_4OCH{=}CH_2 + CH_2{=}CHO(CH_2)_4OH$.

При нагр. с газообразным HCl 1,3-Б. образует смесь хлоргидринов $CH_3CHClCH_2CH_2OH$ и $CH_3CH(OH)CH_2CH_2Cl$, 1,4-Б.–1,4-дихлорбутан $ClCH_2CH_2CH_2CH_2Cl$.

В пром-сти 1,3-Б. получают гидрированием ацетальдоля $CH_3CH(OH)CH_2CHO$ (продукта конденсации ацетальдегида в ~0,1%-ном водном р-ре KOH при 20–30 °С) на никелевом или меднохромовом кат. (60–120 °С; 5–10 МПа). 1,4-Б. синтезируют конденсацией ацетилена с формальдегидом на медновисмутовом кат. (90–100 °С; 0,5–0,6 МПа) с послед. гидрированием образовавшегося 2-бутин-1,4-диола на медноникельхромовом кат. (150–160 °С; 20 МПа); выход ~90% (метод Реппе). 1,4-Б. можно также получать ацетоксилированием бутадиена на палладиевом кат. с послед. гидролизом ацетата (выход до 85% по бутадиену): $CH_2{=}CH—CH{=}CH_2 + 2CH_3COOH + 0{,}5O_2 \rightarrow$ $\rightarrow CH_3OCOCH_2CH{=}CHCH_2OCOCH_3 \rightarrow$ 1,4-Б.; ацетоксилированием пропилена до аллилацетата с послед. гидроформилированием, гидрированием и гидролизом промежут. продуктов до 1,4-Б.; гидрироваиием малеинового ангидрида в тетрагидрофуран с послед. его гидролизом:



Б. применяют в произ-ве полиуретанов, полиэфиров (сополимеров с терефталевой к-той), эффективных пластификаторов для термопластов, γ-бутнролактона; как пластификаторы и увлажняющие агенты для желатины, целлофана, спец. сортов бумаги, табака. 1,3-Б.–также р-ритель эфириых масел и др. добавок в произ-ве моющих ср-в, паст, чернил и т. д.; его борные эфиры–добавки к реактивиым топливам для стабилизации, подавлеиия роста микроорганизмов и нагарообразования в двигателях (по зарубежным данным).

Малотоксичны, слабо раздражают кожу. Для 1,3-Б т всп. 109 °С, для 1,4-Б 121 °С; т. самовоспл 377 и 388 °С соответственно

Лит Kirk-Othmer encyclopedia 3 ed, v 1, N Y–[a o], 1978, p 256–59, там же, v 11, N Y–[a o], 1980, p 956–62. *Б Б Чесноков*

БУТИЛЕ́НЫ, то же, что *бутены*

БУТИЛКАУЧУК (БК, инджей-бутил, полисар-бутил, сокабутил, эссо-бутил), сополимер изобутилена с небольшим кол-вом изопрена общей ф-лы

$$[-C(CH_3)_2-CH_2-]_n-[-CH_2C(CH_3)=CH-CH_2-]_m$$

Непредельность каучука составляет 0,6–3,0 мол. %.

Структура и физические свойства каучука. Макромолекулы Б имеют линейное строение; распределение звеньев изопрена, присоединенных преим. в положениях 1,4, носит статистич. характер. Мол масса каучука $(200–700)\cdot10^3$ (по Флори) Б не содержит геля, раств. в алифатич и ароматич углеводородах, кристаллизуется только при больших растяжениях (> 500%). Оси физ. характеристики каучука приведены ниже.

Плотн, г/см^3	0,920
$T_{стекл}$, °С	– 69
n_D^{25}	1,5078–1,5081
Плотность энергии когезии, МДж/м^3	270
Уд теплоемкость, кДж/(кг К)	1,94
Коэф теплопроводности, Вт/(м К)	0,091
Газопроницаемость, м^2/(Па с)	
H_2	$54{,}3\ 10^{-18}$
O_2	$9{,}77\ 10^{-18}$
N_2	$2{,}44\ 10^{-18}$
ε (50 МГц)	2,2–2,3
$tg\,\delta$ (50 МГц)	$(3–9)\ 10^{-4}$

Малая ненасыщенность Б, обусловливает его высокую тепло-, свето- и озоностойкость, а также устойчивость к действию мн агрессивных сред – р-ров щелочей, к-т, спиртов, кетонов, растит. и животных жиров, H_2O_2 и др. По стойкости к комбиниров. действию света и озона Б. существенно превосходит такие высоконенасыщенные каучуки, как НК, синтетич. изопреновые, бутадиеновые. Ионизирующие излучения вызывают деструкцию Б При необходимости его стабилизации используют небольшие количества обычных антиоксидантов. Отличительная особенность Б – исключительно низкая воздухо- и паропроницаемость

Получение каучука. Б синтезируют катионной сополимеризацией мономеров при т-рах от – 80 до – 95 °С в среде метил- или этилхлорида, не растворяющих полимер, или в алифатич углеводородах, напр изопентане Катализаторы полимеризации – $AlCl_3$, протонированные комплексы этилалюминийсесквихлорида $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ и др Для охлаждения реакц. смеси применяют жидкий этилен, к-рый подают в рубашку или змеевики реактора. Каучук выделяют из взвеси или р-ра в водном дегазаторе в присут. антиагломерирующего агента (обычно стеарата Са). Сушку каучука осуществляют в червячных или конвейерных сушилках. Товарная форма Б – брикеты.

Технологические свойства каучука. Резиновые смеси. Вязкость каучука по Муни (100 °С) составляет обычно 45–75. Наиб. распространен высокомол тип с вязкостью 75. Б не пластицируется при мех. обработке Из-за низкой непредельности, обусловливающей небольшую скорость его вулканизации, он непригоден для использования в смесях с высоконенасыщенными каучуками. Б. технологически совместим с двойным и тройным этилен-пропиленовыми каучуками, полиизобутиленом, хлоропреновым каучуком, сополимером изобутилена со стиролом, полиэтиленом (в т. ч. хлорсульфированным), полипропиленом.

Перерабатывают Б. на обычном оборудовании резиновых заводов (резиносмесителях, вальцах, калаидрах, экструдерах), изделия вулканизуют при 140–180 °С в прессах, спец агрегатах, котлах Для вулканизации Б. применяют серу или орг полисульфиды в сочетании с высокоактивными ускорителями (напр, тиурамдисульфидами) и ZnO, *п*-хинондиоксим в присут окислителей (напр, PbO_2), алкилфенолоформальд смолы в присут. хлорсодержащих активаторов (напр, хлорсульфополиэтилен, гексахлор-*п*-ксилол). Скорость и степень вулканизации Б. тем больше, чем выше его непредельность. Наполнителями резиновых смесей на основе Б. служат технич. углерод (сажа), неактивные минер. наполнители (мел, каолин и др.), высокодисперсный SiO_2, их смеси (50–70 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука). В кач-ве пластификаторов используют только насыщ соединения (напр, нафтеновые и парафиновые масла, низкомол. полиэтилен), т. к. ненасыщенные пластификаторы замедляют вулканизацию каучука.

Свойства вулканизатов. Мех. характеристики вулканизатов Б. в значит степени определяются его неиасыщенностью (см. табл): с ее увеличением повышаются напряжение при заданном удлинении и твердость резин, снижаются их прочность при растяжении (особенно неиаполненных резин) и относительное удлинение, несколько ухудшаются демпфирующие св-ва. Недостатки вулканизатов – низкая эластичность при обычных т-рах, высокие остаточные деформации, большое теплообразование при динамич. нагрузках.

СВОЙСТВА НЕНАПОЛНЕННОГО И НАПОЛНЕННОГО ВУЛКАНИЗАТОВ БУТИЛКАУЧУКА С НЕНАСЫЩЕННОСТЬЮ 1,6 МОЛ. % И ВЯЗКОСТЬЮ ПО МУНИ 75

Показатель	Неиаполненный вулканизат*	Наполненный вулканизат**
Напряжение при удлинении 400%, МПа	1,2	9
$\sigma_{раст}$, МПа	23	22
Относит удлинение, %	950	750
Остаточное удлинение, %	15	50
Сопротивление раздиру, кН/м	9	85
Эластичность по отскоку, %	11	10
Твердость по ТМ-2	30	65
Т-ра хрупкости, °С	ок – 55	ок. – 48
ρ, ТОм м	100	—
Электрич прочность, МВ/м	16–24	—

* Вулканизация 20–30 мин при 143°С ** Наполнитель – активный техн углерод ДГ-100 (50 мас. ч.), вулканизация 60 мин при 143°С

Применение каучука. Б. применяют в произ-ве автомобильных камер, теплостойких деталей вулканизац оборудования (напр, варочных камер и диафрагм форматоров-вулканизаторов), многих РТИ (паропроводных рукавов, теплостойких конвейерных лент, прорезиненных тканей и др). На основе Б. изготовляют изоляцию кабелей высокого и низкого напряжения, гуммировочные покрытия хим. аппаратуры, кровельные покрытия, детали доильных аппаратов, нек-рые изделия мед. назначения и др. Мировое произ-во каучука ок. 500 тыс. т/год (1984).

Модификации каучука. Наряду с Б. в пром. масштабах выпускают ряд его модификаций: продукты прямого галогенирования – хлорбутилкаучук и бромбутилкаучук; жидкие бутил- и хлорбутилкаучук; структурированный Б.; искусственный латекс Б. (см. *Латексы синтетические*).

Хлор- и бромбутилкаучук содержат соотв. 1,1–1,3% Cl или 2–3% Br, присоединенных гл. обр. в α-положение к двойным связям изопреновых звеньев макромолекулы Подвижные в аллильном положении атомы галогена способны участвовать в вулканизации (в т. ч. с использованием в кач-ве вулканизующего агента ZnO). Это обусловливает повыш. скорость вулканизации таких каучуков (особенно бромбутилкаучука), благодаря чему возможна их совулканизация с НК и высоконенасыщенными СК. Вулканизаты галогениров. Б имеют повыш. теплостойкость Хлор- и бромбутилкаучуки применяют для изготовления внутр слоя бескамерных автошин, атмосферостойких боковин радиальных шин, теплостойких автомобильных камер, конвейерных лент, рукавов, изделий мед. назначения, клеев, промежут. прослоек для крепления резины к металлу и резин из Б к резинам на основе др каучуков. Мировое произ-во этих каучуков ок 100 тыс т/год (1981).

Жидкие бутилкаучук [ненасыщенность 4–5 мол. %, мол м. по Флори $(20–45)\ 10^3$] и хлорбутилкаучук (2–5%

Cl)–основа герметиков, используемых для изоляции стыков и заполнения щелей в строит. конструкциях и гидромелиоративных сооружениях По устойчивости к проникновению водяных паров такие герметики превосходят уретановые, полисульфидные и кремнийорганические в 20 раз. Эти каучуки примеияют также для обкладки разл. емкостей, изоляции кабелей и др. Объем их произ-ва в развитых капиталистич. странах ок. 3 тыс. т/год (1983). См. также *Жидкие каучуки.*

Сшитый (структурированный) Б., получаемый сополимеризацией изобутилена, изопрена и 0,3–4,0% дивинилбензола или др. сшивающего агента, содержит 50–80% геля. Он обладает меньшей, чем обычный Б., хладотекучестью, что обеспечивает лучшее сохранение формы профилир. заготовок при их хранении и неформовой вулканизации. Для вулканизации сшитого каучука м. б. использованы орг. пероксиды. Применяют его как добавку к иеструктурированному Б. для улучшения каркасности и внеш. пов-сти резиновых заготовок.

Лит Пенн В С, Технология переработки синтетнческих каучуков, [пер с англ], М, 1964, с 138–223, Щербакова Н В, Мартынова Е Г, Синтез бутилкаучука, М., 1967, Ронкин Г М, Свойства и применение бутилкаучука, М, 1969, Синтетический каучук, под ред И В Гармонова, Л., 1976, с 342–55. Синтез, свойства и применение модифицированных бутилкаучуков, М., 1973

Е П Копылов

«БУТИЛКСАНТОГЕНА́Т» (О-*трет*-бутилдитиокарбамат цинка; *трет*-бутилксантат цинка; ксантат Б–Ц) $[(CH_3)_3COC(S)S]_2Zn$, мол м. 363,87; бесцв. кристаллы; т пл. 110 °С (с разл.), плотн 1,46 г/см^3 (техн. продукта – 1,24 г/см^3). Стабилен при т-рах ниже 10 °С; выше 80 °С разлагается с выделением изобутилена. Раств. в бензоле, $CHCl_3$, ацетоне, спирте, не раств. в воде. Окисляется хлором, хлорной известью, HNO_3, HNO_2, H_2O_2 до О-*трет*-бутилксантогендисульфида. С хлоридами S на холоду в апротонных средах образует О-*трет*-бутилксантогенполисульфиды. Получают Б. по схеме:

$$2(CH_3)_3COH + 2CS_2 \xrightarrow[-H_2O]{NaOH}$$

$$\rightarrow 2(CH_3)_3COC(S)SNa \xrightarrow[-Na_2SO_4]{ZnSO_4} [(CH_3)_3COC(S)S]_2Zn$$

Б.–низкотемпературный ускоритель вулканизации резиновых клеев; особенно активен в присут. гуанидинов, аминов, альдиминов. *А Ф Коломиец, Н Д Чкаников*

БУТИЛЛИ́ТИЙ C_4H_9Li, мол. м. 57,11. Практич. значение имеют *н*-Б. и *втор*-Б.–бесцв. вязкие жидкости, получаемые из измельченного металлич. Li и соотв. *н*- и *втор*-бутилхлоридов.

н-Бутиллитий: перегоияется ок. 80 °С в вакууме (10^{-3}–10^{-4} мм рт. ст.); не кристаллизуется до – 76 °С; d_4^{25} 0,765; η 34,6 мПа·с (25 °С); μ $4{,}77\cdot10^{-30}$ и $7{,}58\cdot10^{-30}$ Кл·м (соотв. в бензоле и гексане); подобно др. литийорг. соединениям бурно реагирует с водой и O_2 воздуха; в углеводородиых р-рах сильно ассоциирован (степень ассоциации ~6); при комнатной т-ре в углеводородах стабилен, в эфирах распадается с образованием алкоксидов.

Синтезируют *н*-Б. в гексане или гептане (ΔH 340–360 кДж/моль; выход почти количественный). Для повышения скорости р-ции увеличивают степень измельчения Li, удаляют с его пов-сти образующийся LiCl, используют смесь Li и Na. При высоком содержании Na в этой смеси идет р-ция Li + Na + RCl → RLi + NaCl, благодаря к-рой сводится к минимуму непроизводительный расход Li.

н-Б.–наиб. распространенный инициатор анионной полимеризации, применяемый (обычно в виде р-ров, образующихся при его получении) в произ-ве СК и иек-рых других синтетич. полимеров. Р-ры *н*-Б. хранят в закрытых сосудах из стекла или нержавеющей стали в вакууме или в аргоне.

втор-Бутиллитий: d_4^{25} 0,783; η 20,1 мПа·с (25,4 °С); термически менее стабилен, чем *н*-Б. (при комнатной т-ре постепеиио распадается иа LiH и смесь 1- и 2-бутенов), образует менее прочные ассоциаты (степень ассоциации ~4), благодаря чему обеспечивает бо́льшую скорость инициирования полимеризации, что важно для получения полимеров, более однородных по ММР, составу, размеру блоков и др. Используется в синтезе бутадиен-стирольных термоэластопластов, полимеров с узким ММР и др.

Лит. Талалаева Т В, Кочешков К А, в кн Методы элементоорганической химии Литий, натрий, калий, рубидий, цезий, под ред А Н Несмеянова и К А Кочешкова, кн 1 2, М, 1971

А А Арест-Якубович

БУТИЛМЕТАКРИЛАТЫ (бутиловые эфиры метакриловой к-ты) $CH_2=C(CH_3)COOC_4H_9$, мол. м. 142,20, бесцв жидкости (см. табл.) с неприятным резким запахом Хорошо раств. в орг. р-рителях, практически не раств. в воде.

СВОЙСТВА БУТИЛМЕТАКРИЛАТОВ

Эфир	Т кип, °С/мм рт ст	d_4^{20}	n_D^{20}	Т всп, °С
н-Бутилметакрилат* $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_3CH_3$	163, 97/90, 83,5/51	0,8948	1,4240	65,5
Изобутилметакрилат $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH(CH_3)_2$	155,49/13	0,8858	1,4199	49
трет-Бутилметакрилат $CH_2=C(CH_3)COOC(CH_3)_3$	66/57	0,8775	1,4143	33,3

* Т пл –76 °С, η 0,96 мПа с (30 °С), 1,088 мПа с (25 °С)

По хим. св-вам и способам хранения Б. подобны *бутилакрилатам.*

В пром-сти Б. получают: 1) этерификацией метакриловой к-ты соответствующим спиртом, взятым в небольшом избытке (кат.–H_2SO_4, *п*-толуолсульфокислота или ионообменная смола); примесь спирта отделяют перегонкой с водяным паром или азеотропной ректифнкацией; 2) переэтерификацией метилметакрилата соответствующим бутанолом в присут. катализатора (напр., H_2SO_4); 3) взаимод. ацетонциангидрина со спиртом в присут. H_2SO_4 по схеме:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!C\!\!\diagup\!\!\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} \begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\!\!\diagup\!\!C-CONH_2\cdot H_2SO_4 \xrightarrow{C_4H_9OH}$$

$$\rightarrow CH_2=C(CH_3)COOC_4H_9 + NH_4HSO_4$$

В лаборатории Б. получают двумя первыми способами.

Б.–мономеры для получения полибутилметакрилатов, а также разл. сополимеров.

Б. менее токсичны, чем бутилакрилаты. Вызывают слабый дерматит и слабый конъюнктивит. Для *н*-Б. порог запаха 0,006 мг/л, ПДК 30 мг/м^3.

Лит., Энциклопедия полимеров, т 2, М., 1974, Николаев А Ф, Технология пластических масс, Л., 1977, с 110, 113–15

Ф А Чернышкова

БУТИЛОВЫЕ СПИРТЫ (бутанолы) C_4H_9OH, мол. м. 74,12. *трет*-Б. с. (2-метил-2-пропанол, триметилкарбинол)–твердое в-во с запахом плесени; *н*-Б. с. (1-бутанол, пропилкарбинол), *втор*-Б. с. (2-бутанол, метилэтилкарбинол) и *изо*-Б. с. (2-метил-1-пропанол, изопропилкарбинол)–бесцв. жидкости (см. табл.) со спиртовым запахом, смешивающиеся со многими орг. р-рителями. Плотность паров Б. с. по воздуху 2,56. По хим. св-вам–типичные алифатич. *спирты.* Напр, этерифицируются к-тами, при взаимод. с альдегидами (кетонами) образуют ацетали (кетали), дегидратируются в простые эфиры и олефины. Окисляются, кроме *трет*-Б. с., в карбонильные соед., напр. масляный альдегид получается из *н*-Б. с., метилэтилкетон – из *втор*-Б. с. Б. с., кроме третичного, с BCl_3 при – 10 °С в пентане образуют соответствующие бораты $(C_4H_9O)_3B$, с NH_3 – моно-, ди- и трибутиламины.

Осн. пром. метод получения *н*-Б. с.–оксосинтез из пропилена в присут. $HCo(CO)_4$ при 120–160 °С и 20–35 МПа:

$$CH_3-CH=CH_2 + CO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CHO +$$

$$+ (CH_3)_2CHCHO \xrightarrow{H_2} CH_3(CH_2)_3OH +$$

$$+ (CH_3)_2CHCH_2OH$$

СВОЙСТВА БУТИЛОВЫХ СПИРТОВ

Показатель	*н*-Б с $CH_3(CH_2)_3OH$	*изо*-Б с $(CH_3)_2CHCH_2OH$	*втор*-Б с $C_2H_5CH(OH)CH_3$	*трет*-Б с $(CH_3)_3COH$
Т пл, °С	– 90,2	– 108	– 114,7	25,5
Т кип, °С	117 4	108,1	99,5	82,5
d_4^{20}	0,8099	0,8027	0,8060	0,7887
n_D^{20}	1,3993	1,3970	1,3949	1,3954
η (15°С), мПа с	33,79	47,03	42,1	33,16 (30°С)
γ, мН/м	24,6 (20 С)	20,4 (80°С)	23,5 (10 °С)	20 7 (20°С)
$\Delta H^0_{исп}$, кДж/кг	591,2	578,4	562,4	535,4
$\Delta H^0_{сгор}$, кДж/кг	– 2674	– 2670	—	– 2633
C_p, кДж/(кг К)	2,359 (20°С)	2,99 (21–109°С)	2,73 (20°С)	3,03 (26,8°С)
Р-римость в воде при 20°С, % (по массе)	7,9	9,0	22,5	Неограниченно
Азеотропная смесь с H_2O содержание H_2O, % по массе	42,5	26,8	32 0	11,8
т кип, °С	92,7	87,0	88 5	79,9
Т всп, °С	34	28	24	10
Т самовоспл, °С	345	390	—	480
КПВ, %	1,7–12	1,8–7,3	1,9–7,9	1,8–8,0

Образующиеся на первой стадии масляный и изомасляный альдегиды разделяют, если первый используют для получения 2-этилгексанола. Из 1 т пропилена образуется 1185–1310 кг смеси масляного альдегида с *н*-Б.с. и 305–320 кг *изо*-Б.с. Применение каталитич. системы $HCo(CO)_3L$, где L – электронодонорный лиганд (триалкил- или триарилфосфины либо фосфиты), позволяет повысить выход продуктов нормального строения до 1390 кг, снизить давление до 5–10 МПа, а также проводить процесс в одну стадию. Эффективными катализаторами гидроформилирования м. б. карбонилы Rh.

н-Б.с. можно также получать:

1. Из пропилена в одну стадию под давл. 1,0–1,5 МПа (по Реппе): $CH_3CH{=}CH_2 + 3CO + 2H_2O \rightarrow$ *н*-Б.с. + + *изо*-Б.с. + $2CO_2$.

Процесс применяют за рубежом [кат.–предположительно $H_2Fe_3(CO)_{11}$]. Соотношение *н*-Б.с. : *изо*-Б.с. = 84 : 16. Основной недостаток: низкая объемная скорость подачи сырья.

2. Из ацетальдегида через ацетальдоль и кротоновый альдегид, к-рый гидрируют на медных, меднохромовых или никелевых кат.:

$$2CH_3CHO \rightarrow CH_3CH(OH)CH_2CHO \xrightarrow{-H_2O}$$
$$\rightarrow CH_3CH{=}CHCHO \xrightarrow{+2H_2} \text{н-Б.с.}$$

Процесс проводят при низких давлениях и умеренных т-рах, получая практически один *н*-Б.с. Осн. недостатки: многостадийность, наличие агрессивных сред, большой расход ацетальдегида (примерно 1,3 т на 1 т *н*-Б.с.).

3. Ацетоно-бутиловым брожением пищ. сырья; соотношение образующихся при этом продуктов – ацетон : *н*-Б.с.: этанол = 3 : 6 : 1. Недостаток: использование дефицитного и дорогого сырья.

изо-Б.с. содержится в значит. кол-ве в сивушных маслах, откуда выделяется фракционной перегонкой. Его получают также оксосинтезом (вместе с *н*-Б.с.; см. выше) и из смеси CO + H_2 по схеме, аналогичной синтезу метанола, но при др. параметрах. Оксосинтез характеризуется лучшими технико-экономич. показателями как по себестоимости продукта, так и по удельным капиталовложениям.

втор-Б.с. получают взаимод. 70–85%-ной H_2SO_4 с бутенами, содержащимися во фракциях C_4 термич. и каталитич. крекинга нефтепродуктов, пиролиза жидких углеводородов и одностадийного дегидрирования бутана. Из бутенов предварительно удаляют изобутен и бутадиен. Образующуюся *втор*-бутилсерную к-ту гидролизуют. Сырьевая база для синтеза *втор*-Б.с. может быть расширена за счет димеризации этилена в *н*-бутены или олигомеризации его с образованием α-бутена в кач-ве побочного продукта. В оптим. условиях из 1 т бутенов образуется 1,1 т *втор*-Б.с. Его можно синтезировать также эпоксидированием бутенов орг. гидропероксидами с послед. гидрированием полученного эпоксида в спирт или прямой гидратацией бутенов.

трет-Б.с. синтезируют взаимод. 40–65%-ной H_2SO_4 с изобутеном, содержащимся во фракциях C_4, так же, как *втор*-Б.с. (см. выше), и прямой гидратацией изобутена в присут. сульфокатионитов.

Применяют *н*-Б.с., *изо*-Б.с. и их смеси как р-рители в лакокрасочной пром-сти, модификаторы мочевино- и меламино-формальдегидных смол, для получения пластификаторов (напр., дибутилфталата, трибутилфосфата, диизобутилфталата). Кроме того, *н*-Б.с.–сырье для синтеза бутилацетата, бутилакрилата и эфиров с гликолями, *изо*-Б.с.–для получения изобутилацетата и изобутилксантогената (на основе изобутилксантогената калия получают кристаллич. хорошо р-римые присадки к смазочным маслам), пестицидов, душистых в-в, пищ. эссенций, лек. ср-в. Суммарное мировое произ-во *н*-Б.с. и *изо*-Б.с. превышает 1 млн. т/год (1983).

втор-Б.с.–промежут. продукт в произ-ве метилэтилкетона; сырье для синтеза *втор*-бутилацетата; р-ритель; алкилирующий и дегидратирующий агент; высокооктановый компонент моторных топлив (октановое число по исследовательскому методу 110), обладающий в смеси с метил-*трет*-бутиловым эфиром синергич. эффектом; стабилизатор смесей бензина с метанолом (т. наз. бензометанольных смесей); компонент тормозных жидкостей. Мировое произво *втор*-Б.с. ок. 850 тыс. т/год (1983).

трет-Б.с.–промежут. продукт в произ-ве изобутена высокой степени чистоты из газов нефтепереработки; алкилирующий агент; сырье для произ-ва *трет*-бутилгидропероксида, искусственного мускуса; р-ритель; антисептик; денатурирующий агент для этанола-сырца.

Лит Гаркин В Ю, Гуревич Г. С., Технология оксосинтеза, Л, 1981, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v. 4, N Y–[a o], 1978, p 338 *А Б Гуцевский*

трет-БУТИЛПЕРОКСИ́Д (перекись *трет*-бутила) $[(CH_3)_3CO{-}]_2$, мол. м. 146,23; бесцв. жидкость; т. пл. от – 18 до – 20 °С, т. кип. 108 °С; d_4^{20} 0,790, n_D^{20} 1,3888; η 0,84 мПа·с (20 °С), 0,63 мПа·с (40 °С); ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$ (мм рт ст.) = 7,140 – – 1621/T; $\Delta H^0_{исп}$ 31 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 351,0 кДж/моль (25 °С); μ $2{,}07 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (25 °С; бензол); не раств. в воде, хорошо раств. в большинстве орг. р-рителей; образует тройную азеотропную смесь с водой (6,7%) и *трет*-бутанолом (49,3%) с т. кип. 77 °С.

Длины связей (нм): 0,1478 (О—О), 0,1439 (С—О), 0,099 (Н—С), 0,1532 (С—С); угол С—О—О 106,7°, межплоскостной угол С—О—О—С 164,0°.

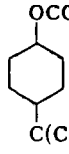
Для 0,2 М р-ра Б. в декане $T_{1/2}$ 63 ч (115 °С), 8,9 ч (130 °С) и 2,9 ч (140 °С); энергия активации распада 163 кДж/моль. При нагр. Б. разлагается с образованием $(CH_3)_3COH$, $(CH_3)_2CO$, CH_4, CH_3CHO и изобутиленоксида. Сульфируется H_2SO_4, реагирует с иодидами металлов только при нагр. в кислой среде, взаимод. с конц. р-ром HI на холоду в среде CH_3COOH, выделяя I_2.

Получают Б. действием изобутилена или *трет*-бутанола на H_2O_2 или *трет*-бутилгидропероксид в присут. конц. H_2SO_4. Применяют его как инициатор радикальной полимеризации, теломеризации и отверждения, как вулканизующий агент.

Слабо раздражает слизистые оболочки глаз и верхних дыхат. путей, проникает через кожу, вызывает дерматиты, способствует образованию метгемоглобина; ПДК 100 мг/м³. Б. не чувствителен к удару и мало чувствителен к трению; т. всп. 18 °С (открытая чашка), т. воспл. 201 °С (задержка 5 с).

Лит Антоновский В Л, Органические перекисные инициаторы, М, 1972, гл 1, с 13–79, гл 2, с 80–133. Slovokhotov Yu L [a o], «J Molek Struc», 1984, v 112, p 127–40 *В Л. Антоновский*

4-*трет*-БУТИЛЦИКЛОГЕКСИЛАЦЕТА́Т (циклоацетат, вертенекс), мол. м. 198,30; бесцв. жидкость с цветочным запахом; т. кип. 232 °С; d_4^{20} 0,9359, n_D^{20} 1,450–1,454; раств. в этаноле, не раств. в воде. Получают гидрированием 4-*трет*-бутилфенола и послед. ацетилированием образующегося 4-*трет*-бутилциклогексанола. Продукт р-ции – смесь *цис*- и *транс*-изомеров Б.; первый имеет более сильный и тонкий запах, второй – менее сильный с древесным оттенком. Соотношение изомеров в смеси зависит от катализатора гидрирования: в присут. Ni получают преим. *транс*-изомер, в присут. Rh – гл. обр. *цис*-изомер; последний образуется и при нагревании *транс*-изомера с щелочным катализатором. Б. – душистое вещество, применяемое в парфюмерии, а также для ароматизации мыла и моющих ср-в. Т. всп. 107 °С; $ЛД_{50}$ 5 г/кг (крысы, перорально). *Л А Хейфиц*



БУТИНДИО́ЛЫ, мол. м. 86,5. Известны 2-бутин-1,4-диол $HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH$ (I) и 3-бутин-1,2-диол $HC{\equiv}CCH(OH)CH_2OH$ (II).

Соед. I – бесцв. кристаллы с запахом пригорелого хлеба; т. пл. 58 °С, т. кип. 238 °С, 145 °С/18 мм рт. ст.; плотн. 1,175 г/см³; n_D^{25} 1,450; $\Delta H^0_{обр}$ – 25,6 кДж/кг; μ $8{,}69 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (диоксан); хорошо раств. в воде, спирте, ацетоне, не раств. в эфире, бензоле.

Соед II – бесцв. кристаллы; т. пл. 39,5–40,5 °С; n_D^{25} 1,4723; хорошо раств. в спирте, ацетоне, воде, плохо – в эфире, хлороформе.

Для Б характерны р-ции ацетиленовых углеводородов (присоединение, окисление, полимеризация) и спиртов (напр., замещение). При хлорировании под действием PCl_3 и $SOCl_2$ соед. I образует дихлорпроизводное $ClCH_2C{\equiv}CCH_2Cl$, к-рое в щелочной среде дехлорируется до дивинила, а под действием $NaNH_2$ и при послед. алкилировании дает диалкилдиины $RC{\equiv}C{-}C{\equiv}CR$. С водой в присут. солей Hg образует 1,4-дигидрокси-2-бутаион $HOCH_2COCHCH_2OH$, восстановлением к-рого получают 1,2,4-тригидроксибутан $HOCH_2CH(OH)CH_2CH_2OH$, являющийся заменителем глицерина.

Пром. значение имеет только соед. I. Его получают взаимод. ацетилена и формальдегида в присут. ацетиленида Cu при 80–150 °С и 0,05–0,3 МПа:

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow{CH_2O} HOCH_2C{\equiv}CH \xrightarrow{CH_2O} I.$$

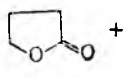
Применяют 2-бутин-1,4-диол для получения сополимеров с акриловой к-той, бутилегликоля, 2-бутен-1,4-диола, 1,3-бутадиена, 1,2,4-бутантриола, ацетиленкарбоновой к-ты и др.

2-Бутин-1,4-диол вызывает покраснение и уплотнение кожи, расстройства сердечно-сосудистой системы, дистрофию печени и почек. ПДК в воздухе 1 мг/м³, в воде – 1,8 мг/л; $ЛД_{50}$ 105 мг/кг (мыши, перорально). При хранении с солями Hg взрывается. Т. всп. 152 °С. *Г П Высокинский*

γ-БУТИРОЛАКТО́Н (бутанолид), мол. м. 86,09; бесцв. гигроскопич. жидкость; т. пл. – 44 °С, т. кип. 204 °С, 134 °С/100 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,129, n_D^{20} 1,4362; легко раств. в воде и многих орг. р-рителях, трудно – в алканах и циклоалканах; μ $13{,}62 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.



В воде медленно гидролизуется до γ-гидроксимасляной к-ты. Скорость гидролиза возрастает при нагр. в кислой среде. С NaOH образует Na-соль γ-гидроксимасляной к-ты. При взаимод. с нуклеофилами разрывается связь между O и C в положении 5:



где X = Cl, Br, CN, RS, AlkO, RSO_2.

Для Б. характерны р-ции по активированной α-метиленовой группе (в положении 3) – хлорирование, бромирование, конденсация с бензальдегидом и др. С ароматич. углеводородами в присут. к-т Льюиса Б. реагирует в зависимости от условий р-ции с образованием производных α-тетралона или фенилмасляной к-ты. Амины, NH_3, гидразины и NH_2OH раскрывают цикл Б. с образованием амидов, гидразидов и гидроксамовых к-т. При взаимод. Б. с CO в присут. никелевых или кобальтовых кат. образуется с высоким выходом глутаровая к-та Алкоголят Na катализирует конденсацию двух молекул Б. по положению 3 с образованием α-дибутиролактона. При действии разл. окислителей Б. превращ. в янтарную кислоту, при сплавлении с Na_2S или NaOH образуются $X(CH_2CH_2CH_2COOH)$, где X – соотв. S или O.

Б. получают в пром-сти дегидрированием 1,4-бутиленгликоля в жидкой (кат. – Cu/SiO_2; 200 °С) или паровой (кат. – Cu/пемза; 230–250 °С) фазах или гидрированием малеинового ангидрида. Применяют в произ-ве 2-пирролидонов (взаимод. Б. с NH_3), в качестве р-рителя для пестицидов и полимеров (напр., полиакрилонитрила, эфиров целлюлозы).

Лит Methoden der organischen Chemie (Houben – Weyl), 4 Aufl, Bd VI/2, Tl 2, Stuttg., 1963, S 561–852. *В А Шведов.*

БУ́ТЛЕРОВА РЕА́КЦИЯ, самоконденсация формальдегида под действием гидроксидов щел.-зем. металлов, Pb или Sn с образованием смеси углеводов (формозы):

$$2CH_2O \xrightarrow{OH^-} \underset{I}{CH_2(OH)CHO} \xrightarrow{CH_2O,\ OH^-} \text{Формоза}$$

Р-ция ступенчатая и автокаталитическая. На первой стадии образуется глиголевый альдегид (ф-ла I), к-рый с CH_2O образует глицериновый альдегид $CH_2(OH)CH(OH)CHO$, изомеризующийся в дигидроксиацетон $CH_2(OH)COCH_2OH$. Альдегиды далее конденсируются в альдозы, напр.:

$$2CH_2(OH)CHO \rightarrow CH_2(OH)CH(OH)CH(OH)CHO$$

$$CH_2(OH)CHO + CH_2(OH)CH(OH)CHO \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2(OH)CH(OH)CH(OH)CH(OH)CHO$$

В р-ции альдозы изомеризуются в соответствующие кетозы, к-рые также образуются при конденсации промежут. продуктов, напр.:

$$CH_2(OH)CH(OH)CHO + CH_2(OH)COCH_2OH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2(OH)CH(OH)CH(OH)CH(OH)COCH_2OH$$

Бутлерова реакция может быть использована для получения пищи в системах жизнеобеспечения космических кораблей.

Р-ция открыта А. М. Бутлеровым в 1861.

Лит Хоменко Т И, Сахаров М М, Головина О А, «Успехи химии», 1980, т. 49, с. 1079–1105 *К. В. Вацуро*

БУ́ФЕРНЫЙ РАСТВО́Р, поддерживает при изменении состава среды постоянство значения к.-л. характеристики, напр. pH (кислотно-основной Б. р) или окислит.-восстановит. потенциала (окислит.-восстановит. Б. р.).

Значение pH кислотно-основного Б. р. зависит от концентраций компонентов буферной смеси, находящихся в хим. равновесии, и мало меняется при концентрировании и разбавлении р-ра, введении относительно небольших кол-в в-в, взаимодействующих с одним из компонентов буферного раствора.

Наиб. распространены водные кислотно-основные Б. р. Они содержат слабую к-ту HA и сопряженное с ней основание A^-, напр. CH_3COOH и CH_3COO^-, NH_4^+ и NH_3. В таких системах осуществляется равновесие:

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^- \text{ или } HA + OH^- \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows H_2O + A^-$$

По данным о константе диссоциации к-ты $K_a = [H_3O^+][A^-]/[HA]$ определяют значение pH р-ра:

$$pH \approx pK_a + \lg([A^-]/[HA]),$$

где [HA] и $[A^-]$ – равновесные концентрации соотв. к-ты и основания, $pK_a = -\lg K_a$. Это значение pH остается практически постоянным, т. к. при добавлении небольших кол-в сильных к-т или оснований ионы H_3O^+ или OH^- связываются основанием (к-той) с образованием сопряженной к-ты (основания).

Количественно Б. р. характеризуется буферной емкостью – производной dc/dX, где X – характеристика среды, c – концентрация одного из компонентов буферной смеси или добавленного в-ва, количественно реагирующего с одним из компонентов с образованием другого.

Емкость кислотно-основного Б. р. соответствует числу эквивалентов сильной к-ты или сильного основания, к-рое необходимо добавить к 1 л р-ра, чтобы изменить его pH на единицу. Буферная емкость возрастает при увеличении начальных концентраций его компонентов и максимальна при их равенстве. Буферные св-ва проявляются очень слабо, если концентрация одного компонента в 10 раз и более отличается от концентрации другого. Поэтому Б. р. часто готовят смешением р-ров равной концентрации обоих компонентов либо прибавлением к р-ру одного компонента соответствующего кол-ва реагента, приводящего к образованию равной концентрации сопряженной формы.

Интервал pH (равный обычно $pK_a \pm 1$), в к-ром данная буферная система может поддерживать постоянное значение pH, наз. областью буферирования. В справочной литературе имеются подробные рецепты приготовления кислотно-основных Б. р. для разл. значений pH.

Окислит.-восстановит. Б. р. содержит смесь соед. элементов переменной валентности в двух степенях окисления (т. е. смесь обеих форм окислит.-восстановит. пары), напр. Fe(III) и Fe(II). Значение окислит.-восстановит. потенциала такого Б. р. определяется по ф-ле:

$$E = E_p + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]},$$

где E_p – реальный потенциал пары в данной среде, [Ox] и [Red] – концентрации соотв. ее окисленной и восстановленной форм, n – число электронов, участвующих в окислит.-восстановит. р-ции, R – универсальная газовая постоянная, F – число Фарадея, T – абс. т-ра.

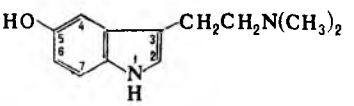
В методах фотометрии пламени (в т. ч. в атомно-абсорбционном анализе) буферными называют р-ры, поддерживающие практически постоянное значение характеристики не самого р-ра, а пламени, в к-рое они вдуваются. Напр., такие легкоионизирующиеся в-ва, как соли K, обеспечивают концентрацию электронов в пламени, необходимую для подавления ионизации определяемых атомов. В электрохим. методах анализа буферным иногда называют р-р, препятствующий смешению р-ров вблизи анода и катода.

Многие биол. жидкости (кровь и др.) являются Б. р.; компоненты таких р-ров – карбонаты, фосфаты и белки.

Лит. Шарло Г., Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений, пер. с франц., М.–Л., 1966; Руководство по аналитической химии, пер. с нем., М., 1975; Лурье Ю. Ю., Справочник по аналитической химии, 5 изд., М., 1979, с. 305–12.

Б. Я. Каплан

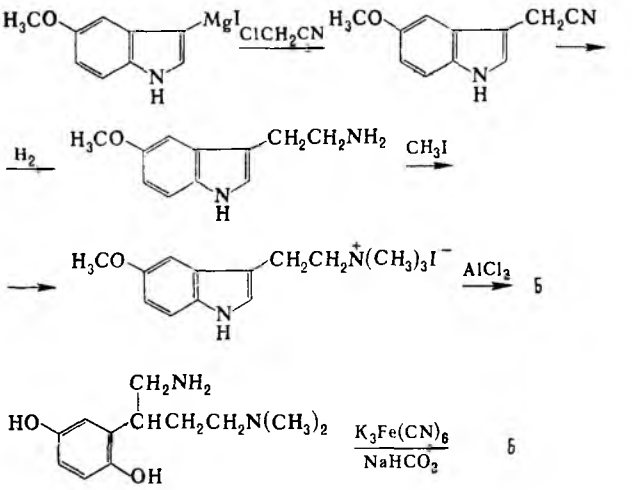
БУФОТЕНИН [N,N-диметилсеротонин, 5-гидрокси-3-(2-диметиламиноэтил)индол], мол. м. 204; бесцв. кристаллы; т. пл. 146–147 °C, т. кип. 320 °C/0,1 мм рт. ст. (с разл.); хорошо раств. в метаноле, этаноле, умеренно – в ацетоне, плохо – в эфире, не раств. в воде.



Индольный алкалоид. По хим. св-вам подобен *серотонину*. С к-тами образует соли, напр. оксалат (т. пл. 96,5 °C). В спиртовом р-ре окисляется 30%-ной H_2O_2 по диметиламиногруппе с образованием N-оксида. Дает цветные р-ции, характерные для индолов.

Б. содержится в листьях *Amanita mappa*, семенах *Piptadenia peregrina*, грибах *Amanita muscaria*, в ядовитых кожных выделениях жаб *Bufo vulgaris*; обнаружен также в моче человека.

Получают Б. по схемам:

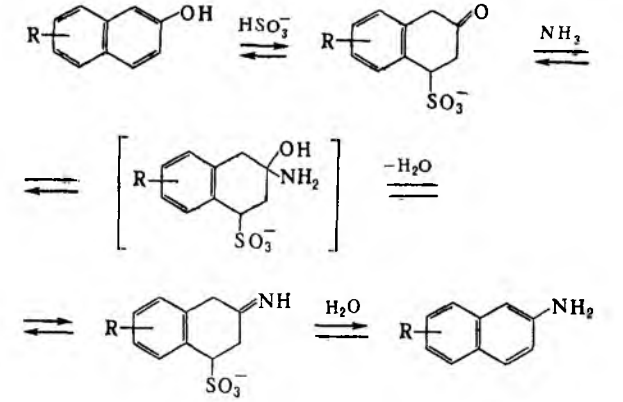


Б. и его производные обладают галюциногенным и парализующим действием, способствуют повышению кровяного давления.

Лит. Франке З., Франц П., Варнке В., Химия отравляющих веществ, пер. с нем., т. 1–2, М., 1973; Encyclopedia of the alkaloids, ed. by I. Glasby, v. 1, N.Y.–L., 1975, p. 217.

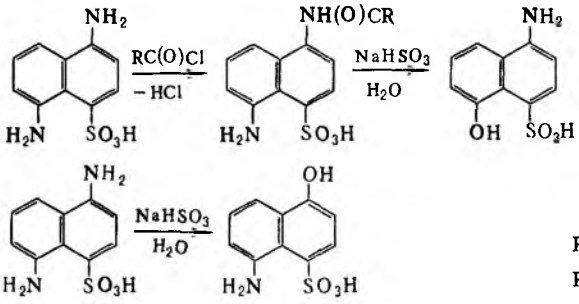
Е. Г. Тер-Габриэлян.

БУХЕРЕРА РЕАКЦИИ. 1) Замещение группы OH на NH_2 в ароматич. соед. (гл. обр. в нафтолах) действием NH_3 и водных р-ров гидросульфитов при 90–180 °C (наз. также р-цией Бухерера – Лепти), напр.:



Р-ция обратима: при нагр. нафтиламинов с гидросульфитами образуются нафтолы. В р-цию вступают только соед., способные к кето-енольной таутомерии, в т. ч. производные гидрохинона и резорцина.

У производных хинолина и изохинолина обмениваются группы OH (или NH_2), находящиеся только в бензольном кольце. Использование в р-ции с нафтолами сульфита гидразина позволяет получать нафтилгидразины. В более жестких условиях гидроксил м. б. замещен на алкиламино- или диалкиламиногруппы. Особенно реакционноспособны 1-гидроксинафталин-4-сульфокислоты; нафтолы с группами COOH или SO_3H в *орто-* и *мета*-положениях в р-цию не вступают. Влияние этих заместителей используют для селективного замещения только одной из групп в диамино- или дигидроксинафталинах, напр.:

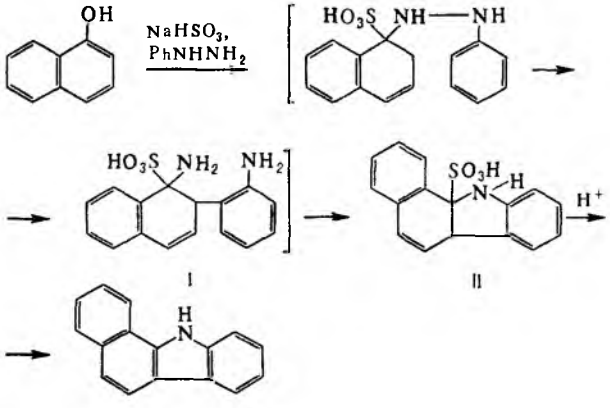


Р-цию применяют в синтезе красителей.

Впервые р-ция описана Р. Лепти в 1903 и развита как синтетич. метод Г. Бухерером в 1904.

Лит Дрейк Н, в кн Органические реакции, пер с англ, сб 1, М, 1948, с 133–62, Ворожцов Н Н, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, М, 4 изд, 1955, с 405

2) Синтез бензокарбазолов взаимод. нафтолов с фенилгидразином и $NaHSO_3$:



Из α-нафтолов первоначально образуется аддукт (I), из β-нафтолов – сразу соед. типа (II), причем в первом случае образуется 1,2-, во втором – 3,4-бензокарбазолы. Вместо нафтолов м. б. использованы нафтиламины. Аналогично фенилгидразину реагируют *п*-толил-, α- и β-нафтилгидразины, а также N,N-дизамещенные гидразины.

Р-ция открыта Г. Бухерером в 1908.

3) Получение 5-замещенных гидантоинов последовательной обработкой альдегидов или кетонов синильной к-той и $(NH_4)_2CO_3$ (этот синтез наз. также р-цией Бухерера – Бергса):



Кетоны реагируют быстрее альдегидов, вместо к-рых удобно использовать их гидросульфитные производные. Вместо HCN можно применять NaCN или KCN. Взаимод. кетонов или α-аминонитрилов с CS_2 получают 2,4-дитиогидантоины.

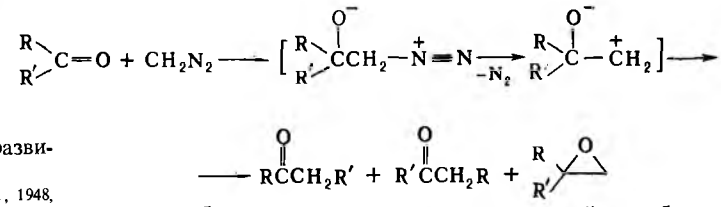
Р-цию применяют для идентификации карбонильных соед., а также для синтеза α-аминокислот (гидролизом гидантоинов).

Р-ция открыта Г. Бергсом в 1929 и позднее подробно изучалась Г. Бухерером.

Лит Chubb F [a o], «J of Org Chem» 1980 v 45, № 12, p 2315–20, Sacripante G, Edward J, «Canad J Chem», 1982, v 60, № 15, p 1982–87

Д И Маханькова.

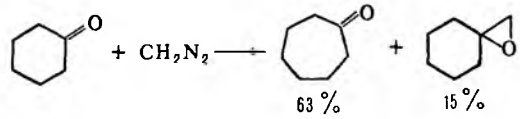
БУ́ХНЕРА – КУ́РЦИУСА – ШЛО́ТТЕРБЕКА РЕА́КЦИЯ, получение карбонильных соед. и замещенного оксирана взаимод. альдегида или кетона с диазосоединением, напр.:



Процесс обычно осуществляют при комнатной или более низкой т-ре в эфире, иногда с применением катализаторов, напр. H_2O, спиртов, LiCl. В качестве диазосоединений обычно используют диазометан, диазоуксусный эфир и этиловый эфир ω-диазокротоновой к-ты. В нек-рых случаях диазосоединение получают в ходе р-ции из нитрозоалкилуретанов $ROC(O)N(NO)(R')$ в присут. основания в среде метанола.

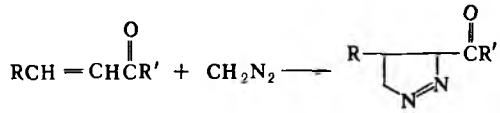
Направление р-ции зависит от строения карбонильного соединения. Обычно образуется смесь трех продуктов. Электроноакцепторные заместители в α-положении к карбонильной группе ускоряют р-цию и повышают выход замещенного оксирана, электронодонорные – карбонильных соединений. Ациклич. кетоны реагируют медленнее альдегидов и, кроме того, приводят к большему выходу оксиранов.

В случае алнциклич. кетонов основная р-ция – расширение цикла, напр.:

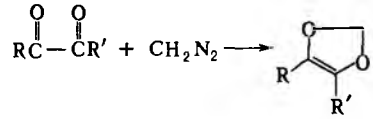


При использовании α-метил- и α,α-диметилциклопентанонов и циклогексанонов выход кетона достигает 96%.

При использовании α,β-непредельных альдегидов или кетонов диазосоединение присоединяется по кратной связи с образованием замещенного 1-пиразолина:



В случае 1,2-дикарбонильных соед. образуется циклич. диэфир, напр.:



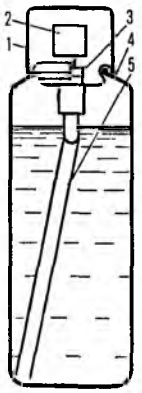
Побочные процессы в р-ции – полимеризация диазосоединения и его взаимод. с образующимися карбонильными соединениями.

Р-ция открыта Э. Бухнером и Т. Курциусом в 1885, позднее подробно изучалась Ф. Шлоттербеком.

Лит Гутше К, в сб Органические реакции, пер с англ, сб 8, М, 1956, с 469–559

Н Э Нифантьев.

БЫТОВА́Я ХИ́МИЯ, подотрасль хим. пром-сти, осуществляющая разработку и произ-во хим. ср-в бытового назначения. Последние выпускают также на предприятиях др. отраслей народного х-ва (напр, в металлургии, легкой и пищ. пром-сти). Товары Б. х. включают: *синтетические моющие средства; текстильно-вспомогательные вещества*; отбели-



Аэрозольная упаковка *1*–колпачок, *2*–распылит головка, *3*–клапан, *4*–баллон, *5*–сифонная трубка

вающие, подсинивающие, подкрахмаливающие ср-ва (см. *Моющие средства*); *чистящие средства, пятновыводители, полироли*, клеи; ср-ва по уходу за автомобилями (см. *Автокосметика*) и борьбы с бытовыми насекомыми и грызунами (см., напр., *Пестицидные препараты, Репелленты*); прочие ср-ва (см. *Антистатики, Антинакипины, Дезодоранты, Замазки, Мастики, Одоранты, Шампуни* и др.).

Активные в-ва в ср-вах Б. х., как правило, не применяют в чистом виде; обычно на их основе приготовляют смачивающиеся порошки, концентраты эмульсий, р-ры, гранулы, микрокапсулы и т. п. В состав препаратов входят также жидкие или твердые разбавители, ПАВ, спец. добавки (антиокислители, загустители, наполнители и др.).

Товары Б. х. выпускают в разл. упаковке. Многим упаковкам для повышения эффективности действия препаратов придают разл. функциональные приспособления (для подачи ср-ва, вскрытия или хранения упаковки и т. д.). Широкое распространение получила т. наз. аэрозольная упаковка – цилиндрич. герметически закрытый баллон из алюминия, жести или стекла, снабженный клапаном, распылит. головкой с предохранительным колпачком и сифонной трубкой (см. рис.). Баллон заполнен р-ром активного в-ва в спирте, керосине или др. р-рителе и сжиженным инертным легкоиспаряющимся газом – *пропеллентом* (хладоном, смесью пропана с бутаном, CO_2 и др.). При нажатии на распылит. головку клапан открывается, и жидкость под давлением паров пропеллента (при комнатной т-ре в 3 раза и более превышающим атмосферное) через сифонную трубку, клапан и отверстие в распылит. головке выталкивается из баллона. При этом пропеллент почти мгновенно испаряется, и в воздухе образуется плотное облако из множества мельчайших (размером в неск. мкм) жидких или твердых частиц активной части препарата, расход к-рого составляет ок. 1 мл/с. Иногда препарат из баллонов выдается в виде пены или пасты. Почти аналогично устроена беспропеллентная упаковка, где жидкость из баллона распыляется давлением воздуха, создаваемым мех. дозировочным насосиком. Для многих хим. ср-в бытового назначения аэрозольная упаковка в отличие от др. упаковок наиб. удобна и экономична: позволяет равномерно наносить препарат на обрабатываемую пов-сть, значительно сокращает его расход, облегчает и ускоряет использование. Мировой выпуск товаров Б. х. в аэрозольной упаковке составляет ок. 5 млрд. баллонов в год, в т. ч. в СССР – 500 млн. (1985)

Во всех странах применение хим. ср-в бытового назначения официально регламентировано: они м. б. использованы только по разрешению компетентных организаций с учетом эффективности, токсичности, отдаленных последствий применения и безопасности для окружающей среды. По степени опасности товары Б. х. условно подразделяют на безопасные (напр., чистящие ср-ва), относительно безопасные (напр., репелленты), ядовитые (напр., ср-ва против бытовых насекомых и грызунов, нек-рые пятновыводители, клеи и автопрепараты) и огнеопасные (напр., препараты в аэрозольной упаковке, ряд полиролей).

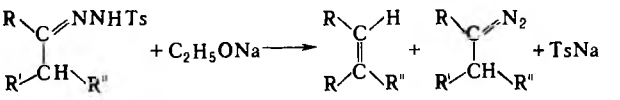
В процессе использования товары Б. х. «работают» в тесном контакте с человеком и окружающей средой, попадая в атмосферу, канализацию, водоемы, прилегающую к жилым массивам почву, а частично остаются в жилище человека. Для уменьшения вредных воздействий от применения хим. ср-в бытового назначения разработана долгосрочная комплексная программа мер, осн. направления реализации к-рой сводятся к следующему: 1) совершенствование управления выпуском и ассортиментом товаров Б. х.; создание т. наз. «чистых» препаратов, к-рые при употреблении не дают нежелательных выбросов в окружающую среду либо образуют их в виде хим. соединений, быстро разлагающихся на безвредные компоненты; расширение выработки хим. ср-в в таре с функциональными приспособлениями, а также в упаковке многократного использования, в частности беспропеллентной; 2) развитие системы сбора и возврата вторичных видов сырья (полимерной, стеклянной, алюминиевой и др. тары); совершенствование культуры потребления товаров Б. х. путем улучшения информации населения о способах их применения, особенностях хранения и т. п.

Мировое произ-во хим. ср-в бытового назначения составляет в год ок. 45 млн. т, в т. ч. в СССР – ок. 5 млн. т (1985).

Лит Чалмерс Л., Химические средства в быту и промышленности, пер с англ., Л., 1969, Юдин А. М., Сучков В. Н., Химия в быту, 6 изд., М., 1982, Юдин А. М., «Хим. пром-сть», 1983, № 7, с. 25–27, *Справочник товароведа* непродовольственных товаров, т. 3, М., 1984, Юдин А. М., Сучков В. Н., Коростелин Ю. А., Химия для вас, 3 изд., М., 1985

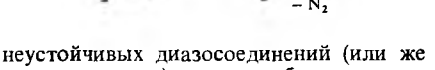
А. М. Юдин

БЭМФОРДА – СТИВЕНСА РЕАКЦИЯ, лаб. способ получения олефинов и (или) диазоалканов разложением тозилгидразонов под действием алкоголятов в протонных р-рителях, напр.:



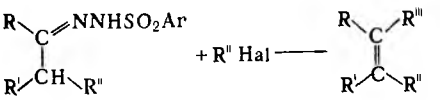
где R, R′, R″ – H, алкил или циклоалкил, арил; Ts – *n*-$CH_3C_6H_4SO_2$. При использовании тозилгидразонов неразветвленных линейных или циклич. кетонов с ненапряженным циклом выход соответствующих олефинов или циклоалкенов составляет 30–90%; в случае тозилгидразонов альдегидов выходы олефинов ниже, т. к. в значительных кол-вах образуются продукты побочных р-ций – фрагментации, внедрения и перегруппировок. Диазосоединения образуются преим. из тозилгидразонов ароматич. ряда.

Считается, что механизм р-ции включает депротонирование связи N—H с последующим элиминированием *п*-толилсульфината и образованием диазосоединения (последняя стадия контролирует скорость р-ции). Если образующееся диазосоединение в присут. избытка основания способно достаточно быстро протонироваться, может возникнуть карбкатион и затем – продукты его превращений:



В случае неустойчивых диазосоединений (или же в отсутствие донора протонов) может образовываться карбен и далее – продукты его р-ций.

Модификация Б.–С. р. (р-ция Шапиро) – синтез замещенных олефинов последовательной обработкой сульфонилгидразонов альдегидов или кетонов алкиллитием (обычно CH_3Li или C_4H_9Li) и электрофилом (напр., к-той, алкилгалогенидом, альдегидом) в апротонном р-рителе при т-ре от –25 до –50 °С:



где Ar = Ph, *n*-$CH_3C_6H_4$.

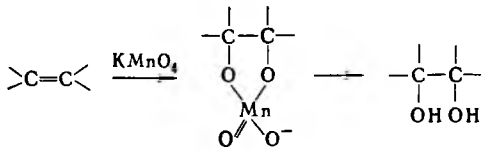
Р-ция открыта У. Р. Бэмфордом и Т. С Стивенсом в 1952.

Лит Casanova J., Waegell B., «Bulletin de la Societe chimique de France», 1975, pt 2, N 3–4, p. 922–32, Shapiro R. H., *в кн* Organic reactions, v. 23, N. Y., 1976, p. 405–507

А. М. Моисеенков

В

ВА́ГНЕРА РЕА́КЦИЯ, гидроксилирование соед., содержащих связь C=C (олефинов, терпенов, стероидов и др.), в *цис*-α-гликоли действием $KMnO_4$. Осуществляют при 0–10 °С в орг. р-рителе (обычно ацетоне или этаноле) в нейтральной или щелочной среде при низких концентрациях $KMnO_4$ (ок. 1%). Стереоспецифичность процесса обусловлена образованием на промежут. стадии сложных циклич. эфиров:

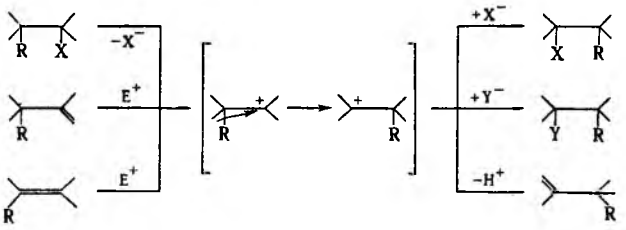


В. р. используют для препаративного синтеза гликолей, в т. ч. содержащих в молекуле разл. функц. группы, а также для обнаружения связи C=C в орг. соединениях.

Р-ция открыта Е. Е. Вагнером в 1887.

Лит.: Ганстон Ф. Д., в кн.: Успехи органической химии, пер. с англ., т. 1, М., 1963, с. 114–62; Староселъский П. И., Никулина Е. П., Е. Е. Вагнер, 1849–1903, М., 1977. *З. С. Новикова.*

ВА́ГНЕРА–МЕ́ЕРВЕЙНА ПЕРЕГРУППИРО́ВКИ, общее назв. р-цнй, протекающих с 1,2-миграцией группы R (H, алкил или алициклич. фрагмент, арил, ацил, алкоксикарбонил и др.) к карбкатионному центру, возникающему в молекуле при нуклеоф. замещении, присоединении к кратной связи или элиминировании:

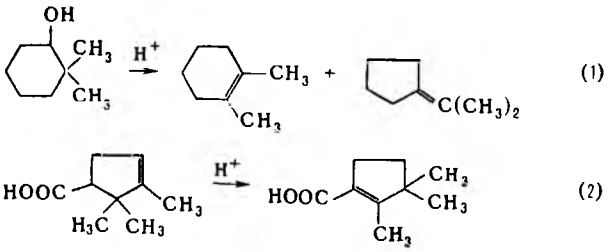


где X – уходящая группа, напр. OH, N_2^+, Hal, Y^- – внеш. нуклеофил, E^+ – электроф. агент, напр. H^+, $AlkCO^+$.

В.–М. п. относят к *секстетным перегруппировкам* и подразделяют на *пинаколиновые и ретропинаколиновые перегруппировки.* Родственной В.–М. п. является *Демьянова перегруппировка.*

В.–М. п. претерпевают, как правило, углеводороды и их производные, имеющие разветвленный углеродный скелет. В ряду алициклич. соед. часто сопровождается расширением или сужением цикла. С В.–М. п. конкурируют др. р-ции карбкатионов – фрагментация, депротонирование, присоединение нуклеофила. Протеканию В.–М. п. способствуют увеличение диэлектрич. проницаемости р-рителя и уменьшение его основности, а также прочное связывание уходящего аниона, напр. в виде комплексных анионов $AlCl_4^-$, $SbCl_6^-$.

Примеры В.–М. п.: *камфеновые перегруппировки* I рода; изомеризация, сопровождающая дегидратацию спиртов, напр. ур-ние 1; превращение α-камфолитовой к-ты в изолаунолевую (2).



В.–М. п. используют в пром-сти, напр. при получении камфоры из α-пинена, изоборнилацетата из камфена, а также терпенофенолов – промежут. продуктов в синтезе кедрола, санталидола и нек-рых др. душистых в-в.

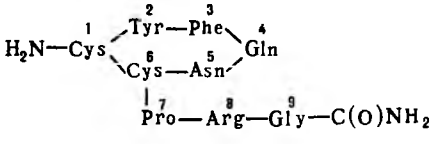
В.–М. п. открыты Е. Е. Вагнером в 1899 при исследовании превращ. бициклич. терпенов, подробно изучены Х. Меервейном в 1910–1927.

Лит.: Ингольд К., Теоретические основы органической химии, пер. с англ., М., 1973, с. 600–48. *Н. Э. Нифантьев.*

ВАЗЕЛИ́НОВЫЕ МАСЛА́, см. *Белые масла.*

ВАЗЕЛИ́НЫ (франц. vaseline, от нем. Wasser – вода и греч. élaion – оливковое масло), пластичные смазки, дисперсионная фаза к-рых представляет собой нефтяное масло, а дисперсная (загуститель) – твердые углеводороды (парафин, церезин, петролатум). Концентрация загустителя обычно составляет 25–40%. В. получают гл. обр. сплавлением нефтяных масел с петролатумом, парафином и церезином. В. нерастворимы в воде, имеют низкую т-ру плавления (35–60 °С). Кинематич. вязкость их расплава при 70 °С колеблется от 20 до 75 $мм^2/с$. При отрицательных т-рах В. загустевают, что затрудняет их нанесение. В. используют в осн. для консервации металлоизделий. Они обеспечивают их защиту от коррозии в течение 10–15 лет и более. В. наносят на защищаемые пов-сти, как правило, в расплавленном виде – окунанием, распылением, кистью слоем 0,5–2 мм. Реже В. применяют как антифрикционные смазки (для механизмов артиллерийских систем, облегчения спуска кораблей на воду и др.), мягчители резин, для заливки и пропитки конденсаторов в электротехн. пром-сти (конденсаторный В.). Выпускают также В. медицинский и ветеринарный, к-рые отличаются от техн. В. высокой степенью очистки. Выпуск В. в СССР достигает 30 тыс. т/год. *В. В. Синицын.*

ВАЗОПРЕССИ́Н (от лат. vas – сосуд и presso – давлю) (антидиуретич. гормон, адиуретин), пептидный гормон гипофиза. Первичная структура В. у большинства млекопитающих, в т. ч. у человека (аргинин-вазопрессин, мол. м. 1084; букв. обозначения см. в ст. *Аминокислоты*):



У нек-рых животных Arg заменен на Lys (лизин-вазопрессин; мол. м. 1056). В. близок по хим. строению *окситоцину.* У низших позвоночных (птицы, амфибии и рыбы) в гипофизе обнаружен прир. аналог В. – вазотоцин (аргинин-вазотоцин), у к-рого в положении 3 находится Ile (как у окситоцина) и к-рый обладает биол. активностью как В., так и окситоцина. При разрыве цикла и отсутствии Arg или Lys В. теряет биол. активность.

В. усиливает реабсорбцию воды в почечных канальцах, уменьшая мочеотделение и повышая осмотич. концентрацию мочи (антидиуретич. действие). Ключевая стадия в механизме действия В. – активация фермента аденилатциклазы и образование под ее влиянием циклич. 3′,5′-аденозинмонофосфата.

В. вырабатывается нейросекреторными клетками супраоптич. ядра гипоталамуса, по аксонам этих клеток достигает задней доли гипофиза, откуда под влиянием соответствующих стимулов поступает в кровь. В аксонах В. находится в комплексе с белком-носителем нейрофизином. Биосинтез В. происходит с участием рибосом. Вначале синтезируется высокомол. гликозилированный белок пропрессофизин, являющийся общим предшественником для В и нейрофизина. В результате последующего специфич. ограниченного протеолиза пропрессофизина образуется В. и нейрофизин. Недостаточность В. в организме обусловливает развитие несахарного диабета (поэтому В. применяется для его лечения). Препараты В. выделяют из гипофиза животных либо синтезируют.

В.– первый полипептидный гормон, полученный искусств. путем (В. Дю Виньо, 1955).

Лит. Панков Ю. А., в кн. Биохимия гормонов и гормональной регуляции, М., 1976, с. 44–93, Константинова М. С., Наточин Ю. В., в кн. Физиология эндокринной системы, Л., 1979, с. 90–119, Russell J. T., Brownstein M. J., Gainer H., «Endocrinology», 1980, v. 107, № 6, p. 1880–91.

А. А. Булатов

ВАКА́НСИИ, см. *Дефекты* в кристаллах.

ВА́КУУМ (*от лат. vacuum* – пустота), состояние газа при давлениях значительно ниже атмосферного. В разл. установках и устройствах низкому В. обычно соответствуют давления выше 100 Па, среднему – от 100 до 0,1 Па, высокому – от 0,1 до 10 мкПа; область еще более низких давлений относят к сверхвысокому В. Приборы, используемые для измерения низких давлений, наз. *вакуумметрами.*

ВАКУУММЕ́ТРЫ (от *вакуум* и греч. metréō – измеряю), служат для измерения давления газов ниже атмосферного (см. *Вакуум*). Каждый из рассмотренных ниже типов В. рассчитан на измерение в определенной области давлений (рис. 1)

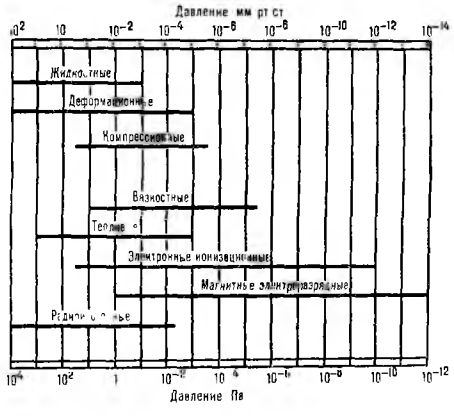


Рис. 1. Диапазон измерения давлений разл. вакуумметрами.

Области применения в химии и хим. технологии: жидкостные – обычно в лаб. практике и для поверки В. др. типов; деформационные, вязкостные, тепловые, ионизационные – в системах управления вакуумированием непосредственно в производств. условиях; ионизационные (в т. ч. радиоизотопные) – для регулирования давления в криогенных системах, контроля кач-ва готовой продукции, в произ-ве особо чистых в-в и т. д.

Жидкостные (гидростатические) В. В одном из колен U-образной трубки (рис. 2) газ находится под измеряемым давлением $p_и$, в другом – под известным (т. наз. опорным) $p_{оп}$. Разность давлений уравновешивается столбом жидкости высотой h и плотностью d.

$$p_и - p_{оп} = gdh,$$

где g – ускорение своб. падения. Обычно $p_и \gg p_{оп}$. Применяемые жидкости (ртуть или вакуумные масла) имеют при рабочей т-ре малое парциальное давление пара и химически нейтральны по отношению к газам и материалу трубки. Жидкостные В. могут быть с открытым (как на рис. 2) или закрытым коленом. В последнем случае $p_{оп} \approx 0$ и, следовательно, измеряется абс. давление газа. Достоинства жидкостных В.: простота конструкции, наглядность измерений. Недостатки: проникновение паров жидкости в вакуумную систему, небольшой диапазон определяемых давлений, большие габариты, недостаточная прочность конструкции, трудность автоматизации измерений и записи отсчетов. Погрешность до 10 Па.

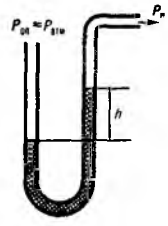


Рис. 2. Жидкостный вакуумметр с открытым коленом.

Деформационные В. Измеряемое давление воздействует на упругий элемент (мембрану, сильфон, спиральную трубку), деформация к-рого пропорциональна давлению и определяется оптич. или электрич. методом, либо непосредственно превращ. с помощью мех. передачи в показания стрелки прибора. Упругий элемент может также принудительно возвращаться в исходное положение посредством электрич. или пневматич. источников силы. В этом случае критерием давления служит компенсирующая сила или к.-л. др. величина, связанная с этой силой (напр., напряжение, ток, пневматич. давление). В мембранных В. (рис. 3)

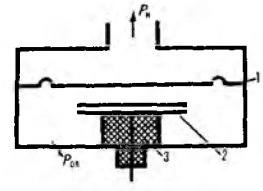


Рис. 3. Мембранный вакуумметр: *1* – упругая мембрана, *2* – неподвижная пластина, *3* – изолятор.

разрежение определяют по изменению емкости конденсатора, образованного мембраной и неподвижной пластиной. Достоинства деформационных В.: простота и надежность конструкции, недостаток: небольшой диапазон измерений. Погрешность до 0,4%.

Компрессионные В. (В. Мак-Леода). Прибор состоит из баллона объемом V, двух капилляров одинакового диаметра d, один из к-рых запаян, и трубки, соединяющей В. с системой, где измеряется давление (рис. 4). Снизу вводится жидкость (обычно ртуть), к-рая отсекает в объеме V газ при измеряемом давлении $p_и$ и затем сжимает его до давления $p_1 \gg p_и$ в малом объеме запаянного капилляра $V_1 = \pi d^2 h/4$, где h – высота части капилляра, не заполненного жидкостью. Давление p_1 определяют по разности уровней столбов жидкости в запаянном и открытом капиллярах. По закону Бойля–Мариотта $p_и = p_1 V_1/V$, т. е. давление можно найти, если известны d и V. Благодаря небольшой погрешности (1–2%) компрессионные В. используют как образцовые при градуировке В. других типов.

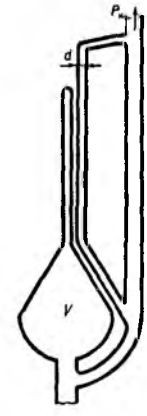


Рис. 4. Вакуумметр Мак-Леода.

Вязкостные В. Действие основано на зависимости вязкости разреженного газа от давления. В демпферном В. мера давления – время затухания колебаний в газе кварцевых нитей, закрепленных с одного или двух концов. В В. с вращающимися элементами (диски, коаксиальные цилиндры) момент силы от быстро движущегося элемента передается через газ к др. элементу, подвешенному на чувствительной подвеске. Мера давления – угол поворота неподвижного элемента. Вязкостные В. обладают высокой чувствительностью. Погрешность до 0,1%.

Тепловые В. Герметичные баллоны, внутри к-рых расположен нагреваемый электрич. током элемент. При измене-

нии давления газа в баллоне изменяется теплоотвод от нагреват. элемента, что приводит к изменению его т-ры. Нагреват. элементом может служить тонкая металлич. проволока, т-ру к-рой измеряют с помощью термопары или по электрич. сопротивлению, полупроводниковый термистор с большим температурным коэф. сопротивления, а также длинная металлич. нить или биметаллич. пластина, т-ру к-рых находят по изменению линейных размеров либо по углу изгиба. Тепловые В. позволяют определять низкие абс. давления. Их недостатки: зависимость показаний от состава газа и т-ры окружающей среды, большая инерционность. Погрешность 10–40%.

Ионизационные В. Действие основано на ионизации молекул газа и измерении ионного тока, к-рый является ф-цией давления. В электронных В. ионизация осуществляется потоком электронов, испускаемых накаленным катодом. Такой В. снабжен еще двумя электродами – анодом и коллектором (рис. 5). Анод – сетка, создающая электрич. поле, к-рое ускоряет электроны. Коллектор имеет отрицат. потенциал относительно катода и собирает образующиеся в газе положит. ионы. Ионный ток в цепи коллектора служит мерой давления газа. Диапазон измерений (10^{-5}–1 Па) ограничен: при высоких давлениях – малым сроком службы и нарушением линейности градуировочной характеристики из-за возрастающей вероятности объемной рекомбинации ионов и увеличения тока вторичных ионов, также участвующих в ионизации; при низких давлениях – остаточным фоновым током коллектора, к-рый не зависит от давления.

Для измерения сверхвысокого вакуума применяют В., где фоновый ток коллектора значительно снижен. С помощью

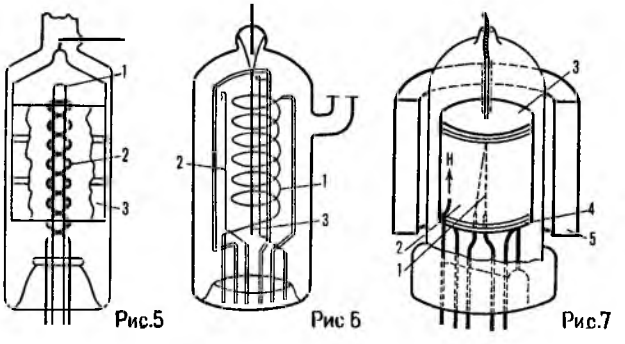


Рис 5 Ионизационный вакуумметр *1* – катод, *2* – анод, *3* – коллектор
Рис 6 Лампа Байярда – Альперта *1* – катод, *2* – анод, *3* – коллектор
Рис 7 Вакуумметр Лафферти *1* – катод, *2* – анод, *3* – коллектор, *4* – экран, *5* – магнит

т. наз. лампы Байярда – Альперта (рис. 6) можно определять давление до 10^{-8} Па. В этом В. катод расположен вне анодной сетки, а коллектор (тонкая проволока) – внутри нее. Модулируя ионный ток в лампе посредством дополнит. электрода (тонкий стержень между анодом и коллектором), диапазон измерений удается расширить до 10^{-9} Па.

В. Лафферти работает в магн. поле напряженностью *H* (рис. 7). Это позволяет удлинить пути электронов в рабочем пространстве и обеспечить высокую эффективность ионизации при очень малом электронном токе. Ниж. предел измерений – 10^{-11} Па.

В ионизационных радиоизотопных В. для ионизации газа используют гл. обр. α-излучение. Особенность таких В. в отличие от электронных – отсутствие электрода, ускоряющего α-частицы, энергия к-рых при радиоактивном распаде очень велика. Достоинство: строго линейная зависимость тока ионизации от давления, недостаток: не очень высокая чувствительность.

Погрешность нерадиоизотопных ионизационных В. 30–50%, радиоизотопных до 20%.

Магнитные электроразрядные В. Их действие основано на зависимости от давления газа тока самостоят. разряда, к-рый возникает в разреженном газе в скрещенных магнитном (напряженностью *H*) и электрич. полях. Этими В. можно измерять сверхвысокий вакуум (до 10^{-12} Па). Электродная система прибора состоит из катода и анода (рис. 8).

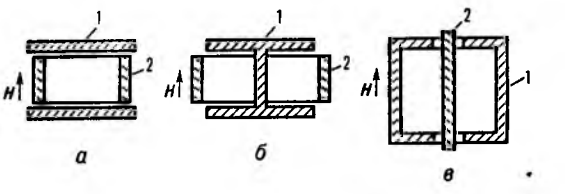


Рис 8 Магнитные электроразрядные преобразователи: *а* – манометр Пеннинга; *б* – магнетронный, *в* – инверсио-магнетронный, *1* – катод, *2* – анод.

Торцы системы закрыты дисками, соединенными с катодом для предотвращения выхода заряженных частиц в осевом направлении. На анод подается напряжение, равное нескольким кВ, катод соединяется с усилителями постоянного тока и находится под нулевым потенциалом. Электроды помещаются в осевое магн. поле. В результате действия электрич. и магн. сил образующиеся своб. электроны движутся по замкнутым траекториям в пространстве между катодом и анодом, попадая на анод только вследствие столкновения с молекулами газа. Образовавшиеся при столкновениях ионы, траектории к-рых слабо искривляются магн. полем, движутся к аноду, а электроны в свою очередь начинают вращаться в пространстве катод – анод, вызывая ионизацию; возникает газовый разряд. По величине разрядного тока можно судить о разрежении.

Электроразрядные В. в отличие от ионизационных магнитных не имеют накаливаемого катода (это удобно для измерения разрежения, напр., в криогенных системах) и обладают большей чувствительностью. Недостатки: медленное возникновение самостоят. газового разряда при низких давлениях, необходимость очистки электродов при работе прибора в вакуумных установках, к-рые содержат пары масел. Ионизационные и магн. электроразрядные В. часто подключают к одной вакуумной системе, что позволяет последовательно включать в работу тот или иной прибор и управлять вакуумированием. Погрешность магн. электроразрядных В. – 60% и более.

Лит Ничипорович Г А, Вакуумметры, М, 1977; Ерюхин А В, Основы вакуумных измерений, М, 1977
А Н Волдорин.

ВАКУУМФОРМОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ, см. *Полимерных материалов переработка.*

ВАЛЕНТНОСТЬ (от лат. valentia – сила), способность атома присоединять или замещать определенное число др. атомов или атомных групп с образованием хим. связи. Количеств. мерой В. атома элемента Э служит число атомов водорода или кислорода (эти элементы принято считать соотв. одно- и двухвалентными), к-рые Э присоединяет, образуя гидрид $ЭH_x$ или оксид $Э_nO_m$. В. элемента м. б. определена и по др. атомам с известной валентностью. В разл. соединениях атомы одного и того же элемента могут проявлять разл. В. Так, сера двухвалентна в H_2S и CuS, четырехвалентна в SO_2 и SF_4, шестивалентна в SO_3 и SF_6.

До развития электронных представлений о строении в-ва В. трактовалась формально. В рамках электронной теории *химической связи* В. атома определяется числом его неспаренных электронов в основном или возбужденном состоянии, участвующих в образовании общих электронных пар с электронами др. атомов. Поскольку электроны внутр. оболочек атома не участвуют в образовании хим. связей, макс. В. элемента считают равной числу электронов во внеш. электронной оболочке атома. Макс. В. элементов одной и той же группы периодич. системы обычно соответствует ее порядковому номеру. Напр., макс. В. атома С должна быть равной 4, Cl – 7. Электростатич. теория хим. связи привела к формулировке близкого к В. и дополняющего ее понятия *степени окисления* (окислит. числа), соответствующей заряду, к-рый приобрел бы атом, если бы

все электронные пары его хим. связей сместились в сторону более электроотрицат. атомов. При этом электронные пары, обобщенные одинаковыми атомами, делятся пополам. По знаку степень окисления, как правило, совпадает с экспериментально определяемым *эффективным зарядом атома*, но численно иамного превышает его. Напр., степень окисления серы в SO_3 равна +6, а ее эффективный заряд – ок. +2.

Развитие представлений о донорно-акцепторных связях (см. *Координационная связь*), водородной связи, обнаружение новых классов хим. соед. (мостиковых электронодефицитных, металлоорг., сэндвичевых, металлич. кластеров, π-комплексов), а также исследования кристаллич. структур показали ограниченность правил определения формальной В. Было найдено, что координац. числа атомов могут превышать их формальную В. Так, атом С в карбонильном кластере $[CFe_5(CO)_{15}]$ связан с 5 атомами Fe, в анионе $[CCo_8(CO)_{18}]^{2-}$ – с 8 атомами Со. Хим. связь в подобных соед. не м. б. описана с помощью представлений о двухэлектронных двухцентровых связях и обусловлена образованием многоцентровой связи.

Термин «В.» введен в 60-х гг. 19 в. На представлениях о В. была основана классич. теория хим. строения А. М. Бутлерова. В совр. теории хим. строения представления о В. часто отождествляют с общим учением о хим. связи.

Лит.: Коулсон Ч., Валентность, пер с англ., М., 1965, Развитие учения о валентности, под ред В И Кузнецова, М., 1977, Картмелл Э., Фоулз Г., Валентность и строение молекул, пер с англ., М., 1979 *В И Минкин*

ВАЛЕ́НТНЫЕ УГЛЫ́, см. *Молекула.*

ВАЛЕ́НТНЫХ СВЯЗЕ́Й МЕ́ТОД (метод валентных схем), метод приближенного решения электронного ур-ния Шрёдингера для многоэлектронных молекулярных систем. Основан на представлениях о двухцентровых хим. связях между атомами в молекуле, образуемых двумя электронами. Эти представления являются обобщением на многоатомные молекулы приближения Гайтлера – Лондона, позволившего впервые с помощью квантовомех. методов объяснить хим. связь в молекуле H_2.

Осн. физ. идея В. с. м. состоит в том, что волновая ф-ция молекулы выражается через волновые ф-ции составляющих ее атомов. Образование хим. связи рассматривается как результат спаривания спинов своб. электронов атомов. Тем самым В. с. м. дает обоснование одному из осн. положений теории валентности: валентность нейтрального атома равна числу своб. электронов в его валентной оболочке. Каждому валентному штриху, соединяющему атомы А и В в структурной ф-ле молекулы, отвечает двухэлектронная ф-ция валентной связи $X_{AB}(1,2)$, к-рая представляется в виде произведения двух волновых ф-ций пространственной $\Phi(1,2)$, симметричной относительно перестановки координат электронов, и спиновой $\sigma(1,2)$, антисимметричной относительно такой перестановки и описывающей систему двух электронов с противоположными спинами; цифры 1 и 2 в этих обозначениях указывают пространств. координаты или спиновые переменные первого и второго электронов либо те и другие одновременно. Следовательно,

$$X_{AB}(1,2) = \Phi(1,2)\sigma(1,2).$$

Для простейшей молекулы H_2 ф-цию $\Phi(1,2)$ строят из 1*s*-орбиталей атомов Н, обозначаемых для разных ядер как φ_A и φ_B, а ф-цию $\sigma(1,2)$ – из одноэлектронных спиновых ф-ций α и β (спин-функций), описывающих состояния электронов с противоположно направленными спинами:

$$\Phi_{AB}(1,2) = (2+2s^2)^{-1/2}[\varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_B(1)\varphi_A(2)],$$
$$\sigma(1,2) = 2^{-1/2}(\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1).$$

Энергия молекулы E_{H_2}, рассчитанная с такой двухэлектронной волновой ф-цией $X(1,2)$, равна:

$$E_{H_2} = 2E_H + (1+S^2)^{-1}(I+K),$$

где E_H – энергия атома Н, $S = \int \varphi_A \varphi_B dV$ – интеграл перекрывания орбиталей (dV – элемент объема в пространстве

координат одного электрона), I и K – т. наз. кулоновский и обменный интегралы соответственно. Кулоновский интеграл учитывает вклад в энергию связи, обусловленный электростатич. взаимод. неискаженных электронных облаков атомов между собой и с ядром соседнего атома, обменный – вклад, обусловленный деформацией электронного облака при образовании связи и перемещением его в пространство между ядрами (> 90% энергии связи); см. также *Молекулярные интегралы.*

Для более сложных молекул многоэлектронную волновую ф-цию представляют в виде антисимметризированного в соответствии с принципом Паули произведения всех двухэлектронных ф-ций типа $X_{AB}(1,2)$ и ф-ций, описывающих состояние электронов внутр. оболочек, неподеленных электронных пар и неспаренных электронов, не занятых в двухцентровых связях. Отвечающее этой ф-ции распределение «валентных» штрихов, соединяющих атомы в молекуле, наз. валентной схемой. Такой подход наз. приближением идеального спаривания или приближением локализованных электронных пар. Электроны соотносят отдельным атомам и в соответствии с осн. идеей приближения Гайтлера – Лондона их состояния описывают атомными орбиталями. Согласно вариационному принципу (см. *Вариационный метод*), приближенную волновую ф-цию выбирают так, чтобы она давала миним. электронную энергию системы или, соответственно, наиб. значение энергии связи. Это условие, вообще говоря, достигается при наиб. перекрывании орбиталей, принадлежащих одной связи. Тем самым В. с. м. дает обоснование критерия макс. перекрывания орбиталей в теории направленных валентностей. Лучшему перекрыванию орбиталей, отвечающих данной валентной связи, способствует *гибридизация атомных орбиталей*, т. е. участие в связи не «чистых» *s*-, *p*- или *d*-орбиталей, а их линейных комбинаций, локализованных вдоль направлений хим. связей, образуемых данным атомом.

Внутриатомные вклады в энергию молекулы, аналогичные E_H, обычно превышают энергию своб. атомов на величину, называемую энергией промотирования. Такое превышение обусловлено электронной перестройкой атома при переходе его в валентное состояние, т. е. в состояние, требуемое для образования хим. связей, а именно: переходом электронов на энергетически менее выгодные атомные орбитали (напр., с 2*s* на 2*p*) при распаривании электронов, переходом от наиб. выгодных орбиталей в своб. атоме к менее выгодным гибридным орбиталям. Образование хим. связи объясняется тем, что выигрыш в энергии связи компенсирует затраты энергии на промотирование атомов.

Дальнейшее уточнение описания молекулярных систем в рамках В. с. м. связано с использованием линейных комбинаций волновых ф-ций неск. валентных схем. Такой подход обычно и наз. методом валентных схем. Коэффициенты в линейной комбинации ф-ций, отвечающих в приближении идеального спаривания разл. валентным схемам, возможным для данной молекулы, определяют вариационным методом. К валентным схемам относятся все схемы ковалентных (т. наз. кекулевских) структур с максимально возможным числом валентных связей между соседними атомами, т. наз. дьюаровских структур с «длинными» связями, в к-рых формально спарены электроны, принадлежащие несоседним атомам, а также структур ионного типа, в к-рых электрон формально перенесен от одного атома к другому. На этом основании В. с. м. нередко рассматривают как мат. обоснование теории резонанса. Один из простых способов построения всех валентных схем дается правилами Румера: каждой однократно занятой орбитали ставят в соответствие точку на нек-рой окружности, каждому спариванию электронов – стрелку, соединяющую две такие точки. Полученную диаграмму наз. диаграммой Румера. При построении полной волновой ф-ции молекулы учитывают все диаграммы Румера с непересекающимися стрелками. Диаграммы Румера дают удобный графич. метод вычисления

матричных элементов гамильтониана на ф-циях валентных схем через кулоновские, обменные и др интегралы. В полуэмпирич. вариантах В с. м. кулоновские и обменные интегралы рассматривают как параметры, определяемые из спектроскопич. и термохим данных, в неэмпирич. вариантах все молекулярные интегралы точно рассчитывают (см. *Полуэмпирические методы, Неэмпирические методы*)

Последоват. увеличение числа базисных атомных орбиталей и включение в расчет все большего числа валентных схем и электроиных конфигураций позволяют получать практически точное неэмпирич решение ур-ния Шредингера.

Достоинства В с м.–наглядность качеств описания молекул с локализованными связями, непосредств. аналогия между валентными схемами и структурными ф-лами, возможность объяснения многих эмпирич. аддитивных закономерностей в химии. Однако этому методу часто предпочитают более простые по своей структуре *молекулярных орбиталей методы*

Лит. Пикок Т, Электроные свойства ароматических и гетероциклических молекул, пер с англ., М., 1969, Мак-Вини Р, Сатклиф Б, Кваитовая механика молекул, пер с англ., М, 1972. *А А Багатурьянц*

ВАЛЕРИА́НОВЫЕ КИСЛО́ТЫ C_4H_9COOH, мол. м 102,13. В статье рассмотрены к-ты, содержащие бутильный остаток, связанный с группой COOH.

Валериановая (пентановая) к-та $CH_3(CH_2)_3COOH$ (В к)–бесцв жидкость; т пл $-34,5$ °С, т кип 185,4 °С, 93,5–94 °С/21 мм рт ст, d_4^{20} 0,9459, n_D^{20} 1,4100, η 2,359 мПа·с (15 °С), $\Delta H^0_{обр}$ – 548,9 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ – 2853,4 кДж/моль, K $1,147\cdot10^{-5}$ (20 °С), р-римость в воде 4,97% (25 °С) Образует бинарные азеотропные смеси с многими в-вами, напр. с бромбензолом (3,5% В к; т кип 155,6 °С). Соли и эфиры В к. наз. валератами Содержится в продуктах перегонки древесины, бурого угля и др. В пром-сти получают гидроформилированием 1-бутена с послед. окислением образующегося альдегида, окислением амилового спирта Наряду с бутилвалератом получается при обработке бутанола CO в присут NiI_2 и NaI или никеля Ренея в водном р-ре при 340 °С и 37,5 МПа Эфиры В к, обладающие фруктовым и цветочным запахом (напр, изоамилвалерат),–ароматизирующие в-ва для пищ продуктов, душистые в-ва в парфюмерии; используют также как р-рители, сырье в произ-ве лек в-в

Изовалериановая (3-метилбутановая, β-метилмасляная) к-та $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ (И к)–бесцв жидкость; т пл $-29,3$ °С, т кип 176,5 °С, 99,5 °С/37 мм рт. ст; d_4^{15} 0,9308, n_D^{15} 1,4030, η 2,731 МПа·с (15 °С), γ 0,024 Н/м (30 °С); μ $3,03\cdot10^{-30}$ Кл м; $\Delta H^0_{обр}$ –561,5 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ – 2840,8 кДж/моль; K $1,216\cdot10^{-5}$ (60 °С); раств. в воде (4,2 г в 100 мл), этаноле, эфире, хлороформе. Соли и эфиры И к наз. изовалератами, напр этилизовалерат (т пл. 134,1 °С, d_4^{20} 0,8656, n_D^{20} 1,3692, р-римость в воде 0,17%, содержится в ананасах), изоамилизовалерат (жидкость, т кип 73–76 °С/14 мм рт ст, d_4^{20} 0,8812, n_D^{20} 1,4108, в воде раств плохо)

И к содержится в корне *валерианы лекарственной*, из к-рого ее и получают отгонкой с водяным паром, а также в чайном листе, эфирных маслах нек-рых цитрусовых и др Синтезируют ее окислением изоамилового спирта, напр электролитич способом в р-ре H_2SO_4 с добавкой $MnSO_4$ на аноде, изготовленном из PbO_2, при 20 °С; при нагр на воздухе с NaOH + KOH (в соотношении 2 1) и небольшим кол-вом H_2O при 285–295 °С или с NaOH в присут основного карбоната меди $CuCO_3$ $Cu(OH)_2$ $0,5H_2O$ при 140 °С. Вместе с пивалиновой к-той получается карбонилированием изобутилена при 250 °С и 20 МПа [кат – $Ni(CO)_4$ и NiI_2] И к применяют в произ-ве валидола, бромизовала, корвалола, валокордина и др лек в-в, фруктовых эссенций и душистых в-в в парфюмерии

Метилэтилуксусная (2-метилбутановая, α-метилмасляная) к-та $CH_3CH_2CH(CH_3)COOH$ (М к) бесцв жидкость, оптически активна (+)-Изомер – т. кип 86,5–87,5 °С/26 мм рт. ст; d_4^{25} 0,9313, n_D^{20} 1,4058; $[\alpha]_D^{24}$ + 35,56° (неразбавленная к-та) Получают (+)-М к. расщеплением рацемата с помощью цинхонидина. Содержится в эфирных маслах, напр. лавандовом (–)-Изомер – т кип. 71–72 °С/12 мм рт. ст., 64 °С/2 мм рт. ст; d_4^{25} 0,9340, n_D^{25} 1,4038; $[\alpha]_D^{20}$ – 24° (водный р-р; концентрация 0,9 мг/л). Синтезируют (–)-М. к. окислением 2-метил-1-бутанола действием $KMnO_4$ в водно-щелочном р-ре или $K_2Cr_2O_7$ в среде H_2SO_4. При окислении (–)-изомера М к действием $KMnO_4$ в водно-щелочном р-ре получается 2-гидрокси-2-метилмасляная к-та. Рацемат М к – т. пл – 48 °С, т кип. 176,5 °С, 88 °С/20 мм рт ст, d_4^{20} 0,9361, n_D^{20} 1,4060; $\Delta H^0_{обр}$ – 557,3 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ – 2845 кДж/моль Синтезируют декарбоксилированием метилэтилмалоновой к-ты, карбонилированием *втор*-бутанола действием $Ni(CO)_4$ в присут. $NiCl_2$ и соляной к-ты при 300 °С и 4 МПа или пропусканием смеси *втор*-бутанола и CO над NiI_2 на силикагеле при 230 °С и 21 МПа, а также гидрокарбонилированием 1-бутена в разб. уксусной к-те в присут $Ni(CO)_4$ (при этом образуется и валериановая к-та). Применяется рацемич. М. к. в произ-ве пластификаторов, синтетич. смазок, лек. в-в, как экстрагент меркаптанов из углеводородов и стабилизатор виниловых полимеров.

Пивалиновая (триметилуксусная, неопентановая) к-та $(CH_3)_3CCOOH$ (П. к)–т. пл. 35,7 °С, т. кип 164,15 °С, 77–78 °С/20 мм рт.ст.; d_{20}^{40} 0,905, n_D^{25} 1,4030; $\Delta H^0_{обр}$ – 565,7 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ – 2836,6 кДж/моль; μ 5,7 10^{-30} Кл·м; K $0,732\cdot10^{-5}$ (60 °С); р-римость в 100 г воды 2,2 г (20 °С) Р-ции П к осложнены стерич. препятствиями, связанными с экранированием карбоксильной группы CH_3-группами. Напр., П. к. труднее этерифицируется, чем другие В к, эфиры ее более устойчивы при гидролизе и окислении При окислении H_2O_2 в присут. $FeSO_4$ в водном р-ре H_2SO_4 П к превращается в 2,2,5,5-тетраметиладипиновую к-ту $HOOCC(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2COOH$, хлорируется при облучении УФ-светом (λ = 365,5 нм) в 3-хлор-2,2-диметилпропионовую к-ту $ClCH_2C(CH_3)_2COOH$, при взаимод. с PCl_3, PCl_5, $SOCl_2$ или $COCl_2$ образуется пивалонлхлорид Соли и эфиры П. к. наз. пивалатами, напр. этилпивалат (т. пл. 89,5 °С, т. кип. 119 °С).

В пром-сти П к получают карбонилированием изобутилена в присут. HF и H_2O при 40–60 °С и 5 МПа, выход 95%. С хорошими выходами м. б. синтезирована таким же способом из бутанола или *трет*-бутанола (кат – $HBF_4\cdot H_2O$) в среде H_2SO_4 П к. применяют в произве лек. в-в, теплостойких смазок, гербицидов и аттрактантов; к-та и ее Li-соль повышают октановое число моторных топлив Для защиты древесины м. б. использован пивалат Sn Эфиры П. к. с бутиловыми спиртами – ароматизирующие в-ва для пищ. продуктов (фруктовый, цветочный или винный запах), эфиры с *полиолами* – *пластификаторы*.

Лит Ullmans Encyklopadie, 4 Aufl, Bd 9, Weinheim, 1975, S 142–44 Kirk – Othmer encyclopedia, 3 ed., v 4, N Y – [a. o.], 1978 p 864–71 *И В Хвостов.*

ВАЛИ́Н (α-аминоизовалериановая к-та, Val, V) $(CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH$, мол м. 117,16, бесцв кристаллы. Для D, L-В и D-В. т пл. соотв 295–298 и 293 °С, для L-В т пл 315 °С, $[\alpha]_D^{23}$ – 27,35° (концентрация 3,4 г в 100 мл 6 н HCl) В раств в водных р-рах щелочей, не раств в орг р-рителях; pK_a 2,32 (COOH), 9,69 (NH_2), p*I* 5,96 В.– типичная алифатич. аминокислота.

L-В – необходимый компонент пищи для животных и человека (незаменимая кодируемая аминокислота) Встречается во всех организмах в своб. виде и в составе белков D-В. входит в состав нек-рых антибиотиков (напр, валиномицина) В организме происходит обратимое превращение L-В в α-кетонзовалериановую к-ту

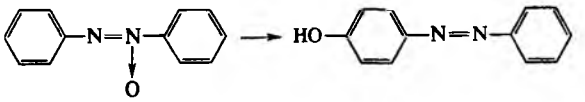
В. может быть синтезирован действием NH_3 на α-бромизовалериановую к-ту В ЯМР-спектре L-В в D_2O хим сдвиги для протонов у α-, β- и γ-атомов углерода составляют соотв 3,611, 2,281 и 1,046 м д

L-В применяют для синтеза пептидов, в смеси с др аминокислотами – для парэнтерального питания Мировое про из-во L-В. ок. 150 т/год (1982)

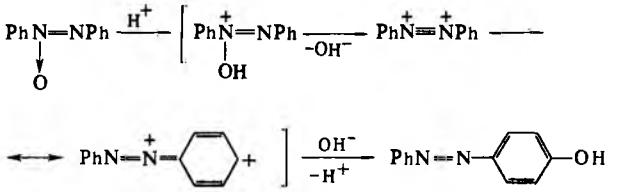
Впервые выделен Э. Фишером в 1901 из казеина.

В В Баев

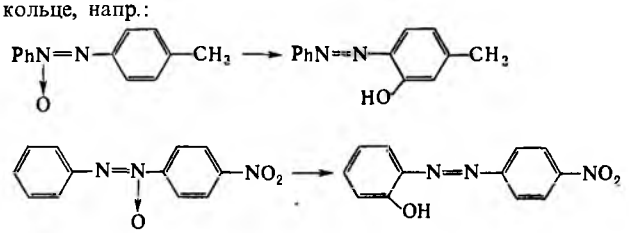
ВА́ЛЛАХА ПЕРЕГРУППИРО́ВКА, изомеризация азоксибензолов в *п*-гидроксиазобензолы под действием сильных к-т, напр.:



В присут. H_2SO_4 (наиб. распространенный катализатор) процесс идет при нагр., в присут. HSO_3Cl–ири 0 °С. Электроноакцепторные заместители препятствуют р-ции. Предполагают, что механизм В. п. включает нуклеоф. атаку *пара*-положения молекулы гидроксильной группой:



Побочные процессы – образование *орто*-изомера, причем в зависимости от характера заместителя гидроксигруппа может находиться в замещенном или в незамещенном кольце, напр.:



Образование *орто*-изомера становится преобладающим в присут. ангидрида карбоновой к-ты и при нагр. (ок. 250 °С) или УФ-облучении.

Комплексы $SbCl_5$ с азоксибензолом или его производными, содержащими в одном или обоих кольцах атомы Cl, Br, группу CH_3 или NO_2, претерпевают при нагр. селективную перегруппировку с образованием *о*-гидроксиазобензолов (т. наз. *орто*-перегруппировка Валлаха).

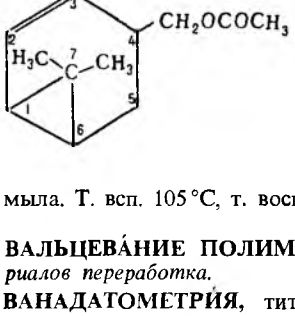
Перегруппировка открыта О. Валлахом в 1880.

Лит. Cox R, Buncel E, в кн. The chemistry of the hydrazo, azoxy and azo groups, ed by S Patai, pt 2, L., 1975, p 808–35, Yamamoto J [a o], «Tetrahedron», 1980, v 36, № 22, p 3177–80

К В Вацуро

ВА́ЛЬДЕНОВСКОЕ ОБРАЩЕ́НИЕ, см. *Динамическая стереохимия.*

ВАЛЬТЕРИЛАЦЕТА́Т (ацетат 4-гидроксиметил-Δ^2-карена; турилацетат), мол. м. 214,34, бесцв. жидкость с травянисто-древесным запахом; т. кип. 104 °С/5 мм рт ст.; d_4^{20} 0,9796, n_D^{20} 1,4760–1,4770; $[\alpha]_D$ +110° (без р-рителя); раств. в этаноле, не раств. в воде. В промсти получают конденсацией Δ^3-карена с параформальдегидом в присут. CH_3COOH. Применяют как душистое в-во при составлении парфюм. композиций и отдушек для мыла. Т. всп. 105 °С, т. воспл. 115 °С, т. самовоспл. 267 °С.



Л А Хейфиц

ВАЛЬЦЕВА́НИЕ ПОЛИМЕ́РОВ, см. *Полимерных материалов переработка.*

ВАНАДАТОМЕТРИ́Я, титриметрич. метод определения восстановителей, основанный на окислит.-восстановит. р-циях:

$$VO_2^+ + e + 2H^+ \rightleftarrows VO^{2+} + H_2O$$

$$H_2VO_4^- + e + 4H^+ \rightleftarrows VO^{2+} + 3H_2O$$

(стандартные электродные потенциалы соотв. +0,994 и +1,31 В). Условный электродный потенциал системы VO_2^+/VO^{2+} в 1 М р-ре H_2SO_4 составляет +1,02 В, в 8 М р-ре H_2SO_4 +1,30 В. Исследуемый р-р титруют стандартным р-ром V(V) (титрант). Последний можно готовить по точной навеске ванадатов NH_4VO_3 или $NaVO_3$. Титрант устойчив в течение неск. месяцев, особенно если он содержит ~0,1% Na_2CO_3. Однако часто готовят р-р ванадатов, а затем определяют его точную концентрацию титрованием р-ром $KMnO_4$ после восстановления V(V) до V(IV) с помощью SO_2 в среде 5%-ной H_2SO_4 и удаления избытка SO_2; конечную точку титрования при этом устанавливают по изменению окраски индикатора (N-фенилантраниловая к-та, дифениламин, дифениламин-4-сульфокислота) или потенциометрически. Концентрацию титранта можно также определять кулонометрич. титрованием электрогенерированным Fe(II).

Наиб. важное практич. применение В.– определение Fe(II), к-рое возможно в присут. HCl ($\leqslant$ 4 М) и орг. в-в. Наиб. часто этим методом анализируют минералы, карбонатные породы и руды. Прямым ванадатометрич. титрованием определяют также As(III), Hg(I), Tl(I), Sn(II), Sb(III), Ti(III), V(III), Mo(III, V), W(V), U(IV), SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, SCN^-, I^-. Орг. соед. (спирты, кетоны, аминокислоты и др.) определяют обратным титрованием: к исследуемому р-ру прибавляют избыток р-ра V(V), к-рый после завершения р-ции оттитровывают р-ром Fe(II). В этом случае преимущество В. перед дихрометрией и цериметрией состоит в более высокой избирательности. Так можно определять гидрохинон в присут. крезолов, а миндальную, малеиновую или фумаровую к-ты в присут. муравьиной и уксусной Электрогенерированный V(V), полученный окислением соли V(IV) или анодной поляризацией ванадиевого электрода, применяют в кач-ве титранта в кулонометрич. титровании

Лит. Сырокомский В С, Клименко Ю В, Ванадатометрия Новый метод объемного химического анализа, Свердловск–М, 1950, Берка А, Вулгерин Я, Зыка Я, Новые ред-окс-методы в аналитической химии, пер с чеш, М, 1968, с 137–58, Агасян П К, Хамракулов Т К, Кулонометрический метод анализа, М, 1984

Г В Прохорова

ВАНАДА́ТЫ, соли ванадиевых к-т. Различают : В(V) – соли не существующих в своб. состоянии или малоустойчивых к-т – ортованадиевой H_3VO_4, пированадиевой $H_4V_2O_7$, метаванадиевой HVO_3, декаванадиевой $H_6V_{10}O_{28}$, додекаванадиевой $H_2V_{12}O_{31}$ и др. поливанадиевых к-т; В.(IV) – соли не существующих в своб. состоянии к-т – $H_2V_4O_9$, $H_4V_2O_6$ и др. [устаревшие назв. В.(IV) – ванадиты, гипованадаты]. Существуют также гидроксованадаты, гидрованадаты и В. с анионами др. к-т, напр. соед. со структурой апатита $Ca_5(VO_4)_3CO_3$. Известны двойные и тройные В, в частности ортованадаты со структурой гранатов, напр. $Na_3Cr_2V_3O_{12}$, $LiCa_2Mg_2V_3O_{12}$.

В состав анионов В.(V) входят изолированные или связанные ванадийкислородные группировки. Структура метаванадатов щелочных металлов цепочечная, построена из тетраэдров VO_4, связанных общими вершинами Пированадаты $M_4^IV_2O_7$ построены из группировок V_2O_7 (два сочлененных вершинами тетраэдра VO_4). Декаванадаты состоят из плотноупакованных октаэдров VO_6.

Св-ва важнейших В.(V) представлены в таблице Т-ры плавления безводных В. повышаются при переходе от мета- к пиро- и ортованадатам. Наиб. р-римостью в воде обладают В. щелочных металлов. Соли Са и тяжелых металлов обычно малорастворимы. Р-римость В уменьшается от дека- к ортованадатам. Очень многие В. раств. инконгруэнтно. В водных р-рах в зависимости от pH и концентрации ванадатов м. б. устойчивы разл. ванадат-ионы (см. рис.). В соответствии с этим из водных р-ров осаждаются В. разл. состава, обычно гидратированные. Полное обезвоживание кристаллогидратов дека- и др. поливанадатов сопровождается их разложением до оксидов

СВОЙСТВА ВАНАДАТОВ(V)

Соединение	Цвет	Плотн., г/см³	Т пл., °С	Кристаллич. решетка	Параметры решетки				Р-римость в воде (25°С), % по массе
					a, нм	*b*, нм	*c*, нм	β°	
$NaVO_3$	Желтоватый	2,85	632	Ромбич	1,411	0,536	0,3644	—	14,0
Na_3VO_4	Светло-коричневый	—	1285	Кубич.	—	—	—	—	18,15
KVO_3	Бесцв	2,84	528	Ромбич	0,57	1,082	0,522	—	9,67
$Na_6V_{10}O_{28} \times 18H_2O$	Оранжево-красный	2,42	Разлагается	Триклинная	1,165	1,085	0,856	99,44*	24,43 (30°С)
NH_4VO_3	Бесцв	2,326	138 (с разл.)	Ромбич	0,5827	1,1790	0,4902	—	0,68
$Ca(VO_3)_2$	Бледно-желтый	3,59	775 (с разл.)	Моноклинная	1,006	0,3673	0,7038	104,48	0,33
$Ca_2V_2O_7$	Желтый	3,36	1010–1015 (с разл.)	Триклинная	0,6667	0,6921	0,7018	63,84**	—
$Ca_3(VO_4)_2$	Желтый	3,17	1400 (с разл.)	Гексагон	1,0813	—	3,8039	—	—
$Ca_3V_{10}O_{28} \times 17H_2O$	Оранжевый	2,456	Разлагается	Моноклинная	—	—	—	—	1,62
$Mg(VO_3)_2$	Желтый	—	760 (с разл.)	Моноклинная	0,9285	0,3495	0,6732	111,45	7,9
$FeVO_4$	Красно-коричневый	—	840 (с разл.)	Ромбич.	0,53	0,791	0,593	—	—
$CrVO_4$	Темно-коричневый	3,89	917 (с разл.)	Ромбич.	0,5568	0,8208	0,5997	—	—

* α = 101,23°, γ = 105,48°. ** α = 86,38°, γ = 83,64°.

металлов и соед. типа ванадиевых бронз (см. *Бронзы оксидные*). При добавлении H_2O_2 к р-рам В. щелочных металлов в щелочных и слабокислых средах образуются моно- и диперoксованадат-ионы – $[VO_3(O_2)]^{3-}$ и $[VO_2(O_2)_2]^{3-}$, окрашивающие р-р в желтый цвет, в сильнокислых средах – ионы $[V(O_2)]^{3+}$, вызывающие коричнево-красное окрашивание. В.(V) окрашивают многие орг. соед. – резорцин, стрихнин, фенол, анилин и др.

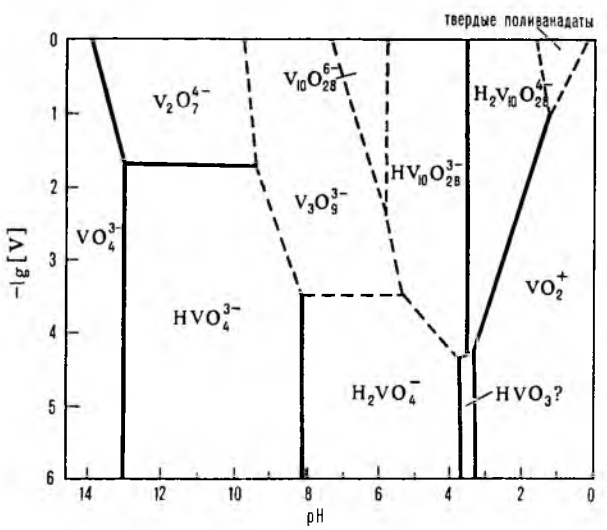


Диаграмма состояния ванадатов(V) в водном р-ре [V] – концентрация иона V^{5+}. Пунктирными линиями обозначены приблизительные границы областей существования ванадат-ионов

В.(V) встречаются в природе. Известны, напр., минералы пинтадоит $Ca_2V_2O_7 \cdot 9H_2O$, россит $Ca(VO_3)_2 \cdot 4H_2O$, паскоит $Ca_3V_{10}O_{28} \cdot 17H_2O$.

Безводные В.(V), в т. ч пиро- и ортованадаты мн. металлов, получают спеканием их оксидов, карбонатов или нитратов с V_2O_5 или NH_4VO_3 в атмосфере кислорода. В. тяжелых металлов, а также Al и нек-рых др. осаждают из р-ров В. щелочных металлов или аммония при добавлении р-римой в воде соли металла. Метаванадаты щел.-зем. металлов, Mn и др. образуются при кипячении суспензии гидроксидов, галогенидов или карбонатов металлов с V_2O_5.

В пром-сти при переработке ванадиевого сырья обычно в кач-ве промежут. или конечных продуктов получают нормальные В., гидрованадаты, двойные декаванадаты (или др. поливанадаты) Na, аммония, Ca, Fe, Al с разл. кол-вом кристаллизационной воды. Их применяют для получения V_2O_5 и других соед. V, для выплавки феррованадия и др. сплавов ванадия. В.(V) используют также как протраву при крашении тканей, для фиксации анилина на шелке, как катализаторы (напр., ванадаты Cr и Fe – компоненты катализатора окисления спиртов в альдегиды, KVO_3 – компонент катализатора окисления SO_2 до SO_3); они входят в состав стекол и глазурей. Ванадаты Ca – лазерные материалы, $Ca_3(VO_4)_2$ – сегнетоэлектрик. Ортованадаты РЗЭ (La, Nd, Gd, Tb, Ho) – кристаллофосфóры, активаторы в люминесцирующих стеклах, лазерные материалы; твердые р-ры ортованадатов Y и Eu – красные люминофоры в цветных телевизорах. Метаванадат NH_4VO_3 – реагент в ванадатометрии, компонент чернил, реагент для обнаружения алкалоидов с бензоильной группой. Прир. В. – сырье для получения Pb и V [ванадинит $Pb_5(VO_4)_3Cl$], а также U [карнотит $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$, тюямунит $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 8H_2O$].

В.(IV) известны для щелочных, щел.-зем. и многих тяжелых металлов, аммония. Это окрашенные кристаллич. в-ва состава $M^I_2V_4O_9 \cdot nH_2O$, $M^{II}V_4O_9 \cdot nH_2O$, $M^I_4V_2O_6$, $M^{II}_2V_2O_6$, $M^IH_3V_2O_6$ и др.

В. токсичны; ПДК 0,5 мг/м³ в пересчете на V_2O_5.

Лит Фотиев А. А., Трунов В. К., Журавлев В. Д. Ванадаты двухвалентных металлов, М., 1985, см также лит при ст *Ванадий*

Н. П. Слотвинский-Сидак

ВАНА́ДИЕВЫЕ БРО́НЗЫ, см. *Бронзы оксидные*.

ВАНА́ДИЙ (от имени др.-сканд. богини красоты Ванадис, Vanadis; лат. Vanadium) V, хим. элемент V гр. периодич. системы, ат. н. 23, ат. м. 50,9415. Прир. В. состоит из стабильного изотопа ^{51}V (99,76%) и слабо радиоактивного ^{50}V ($T_{1/2}$ 10^{14} лет). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для прир. смеси изотопов $4{,}98 \cdot 10^{-28}$ м². Конфигурация внеш. электронной оболочки $3d^34s^2$; степень окисления от +2 до +5; энергия (эВ) ионизации при последоват. переходе от V^0 к V^{5+} соотв. 6,74, 14,65, 29,31, 48,4, 65,2; электроотрицательность по Полингу 1,6; атомный радиус 0,134 нм, ионные радиусы (в скобках – координац. числа В.): V^{2+} 0,093 нм (6), V^{3+} 0,078 нм (6), V^{4+} 0,067 (5), 0,072 (6) и 0,086 нм (8), V^{5+} 0,050 (4), 0,060 (5) и 0,068 нм (6).

Содержание В. в земной коре $1{,}9 \cdot 10^{-2}$% по массе (в почве – $1{,}0 \cdot 10^{-2}$%), в воде океанов – $3 \cdot 10^{-7}$%, золе растений – $6{,}1 \cdot 10^{-3}$%. Относится к рассеянным элементам. В своб. виде в природе не встречается. Важнейшие минералы: патронит $V(S_2)_2$, ванадинит $Pb_5(VO_4)_3Cl$, деклуазит $Pb(Zn, Cu)(VO_4)(OH)$, моттрамит $5(Cu, Pb)O \cdot V_2O_5 \cdot 2H_2O$, тюямунит $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 8H_2O$, карнотит $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$, роскоэлит $KV_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$. В нек-рых магнетитовых, титаномагнетитовых и осадочных железных рудах и ванадийсодержащих фосфоритах содер-

жится до 2,5–3,0% V_2O_5. В. также присутствует в окисленных медно-свинцово-цинковых рудах (в виде минералов), высокосернистых нефтях (до 300 г в 1 т), битуминозных сланцах, асфальтитах. Мировые запасы В. (без СССР)–42 млн. т.

Свойства. В.–серебристо-серый металл; кристаллич. решетка кубич. объемноцентрированная, $a = 0{,}3024$ нм, $z = 2$, пространств. группа $Im3m$. Т. пл. 1920 °С, т. кип. 3400 °С; плотн. 6,11 г/см^3; C_p^0 24,95 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 23,05 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 474 кДж/моль (1900 °С); S^0_{298} 28,9 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара $\lg p$(мм рт. ст.) $= -26650/T - 0{,}112 \cdot 10^{-3}T + 10{,}815$ (293 – 2173 К); температурный коэф. линейного расширения $8{,}98 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$; теплопроводность 1,0 Вт/(м·К) (293 К); ρ образца после холодной деформации $24{,}8 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, температурный коэф. ρ $3{,}4 \cdot 10^{-3}$ К$^{-1}$ (273–373 К). В. парамагнитен, магн. восприимчивость массивного образца $5{,}48 \cdot 10^{-9}$. Стандартный электродный потенциал V^{2+}/V^0 – 1,50 В. Т-ра перехода в сверхпроводящее состояние ниже 5,4 К. Для металла (очищенного иодидным методом) после отжига модуль упругости 141000 МПа; пределы пропорциональности, текучести и прочности при растяжении соотв. 85, 118 и 220 МПа; твердость по Бринеллю 600 МПа; коэф. Пуассона 0,36; относит. удлинение 17–45%. В. пластичен, при нагр. на воздухе выше 300 °С становится хрупким. Примеси кислорода, водорода и азота резко снижают пластич. св-ва В. и повышают его твердость и хрупкость.

В. отличается высокой хим. стойкостью в морской воде, водных р-рах минер. солей, довольно стоек к действию разб. соляной к-ты, не взаимод. на холоду с разб. HNO_3 и H_2SO_4. Реагирует с фтористоводородной к-той, концентрированными HNO_3 и H_2SO_4, с царской водкой. Не взаимод. с р-рами щелочей, но в расплавах щелочей в присут. воздуха окисляется с образованием ванадатов. Кислород раств. в В., причем р-римость увеличивается с повышением т-ры. При содержании кислорода до ~ 1% кристаллич. решетка В. остается кубической (α-фаза), при бо́льших содержаниях она перестраивается в тетрагональную (β-фаза), что, по-видимому, является осн. причиной сильного влияния кислорода на твердость В. При комнатной т-ре β-фаза сохраняет гомогенность при содержании кислорода от 2,0 до 10,3%. При 600–700 °С происходит интенсивное окисление компактного металла до V_2O_5 (см. также *Ванадия оксиды*).

Выше 700 °С с N_2 В. образует нитрид VN (желтые кристаллы, т. пл. 2360 °С), с углеродом и углеродсодержащими газами выше 800 °С – карбид VC (черные кристаллы, т. пл. ок. 2830 °С, микротвердость 20900 МПа), с Cl_2 – хлориды и оксохлориды, с F_2 – фториды и оксофториды (см. *Ванадия галогениды*), с H_2 – твердые р-ры (р-римость H_2 в 100 г В. 122,6 см^3). С металлами В. дает сплавы и интерметаллич. соединения.

Ниже приводятся сведения о других соед. этого элемента.

Галлид (галлид триванадия) V_3Ga – светло-серые кристаллы; не раств. в воде и орг. р-рителях. Получают его взаимод. V с Ga или галлиевой бронзой при 1300 °С, хим. осаждением из газовой фазы с использованием VCl_4 и $GaCl_3$ в присут. H_2. Сверхпроводник с критич. т-рой 16,8 К; обладает высокой плотностью тока в сильных магн. полях (до $1 \cdot 10^5$ А/см^2 при 18 Тл). Применяют V_3Ga при изготовлении обмоток соленоидов, кабелей для линий электропередачи, магнитов для магн. подвесок.

Диборид VB_2 – серые кристаллы; т. пл. ок. 2400 °С; не раств. в воде и орг. р-рителях. Получают восстановлением оксидов V бором или B_4C в вакууме при 1500–1600 °С, спеканием V и В. Компонент жаропрочных сплавов, огнеупорный материал.

Силицид (силицид триванадия) V_3Si – светло-серые кристаллы; т. пл. 1910 °С (с разл.); не раств. в воде и орг. р-рителях. Получают его из V и Si конденсацией паров в вакууме или взаимод. в твердой фазе. Сверхпроводник с критич. т-рой 17,2 К. Перспективен для использования в магн. системах электротехн. устройств.

Сульфид (пентасульфид диванадия) V_2S_5 – черные кристаллы; раств. в р-рах сульфидов щелочных металлов с образованием красно-бурых р-ров тиованадатов – M_3VS_4, MVS_3, $M_4V_2S_7$; получают взаимод. V_2S_3 с избытком S при 400 °С. Сесквисульфид V_2S_3 – черные кристаллы; при 1000 °С диссоциирует с образованием VS; получают при действии CS_2 на V_2O_5, нагретый до 700 °С. Моносульфид VS – темно-коричневые кристаллы; получают нагреванием V_2S_3 в среде H_2 при 850–1100 °С или сплавлением S с V_2O_5 при 400 °С в среде CO_2.

О ванадиевых бронзах см. *Бронзы оксидные*.

Получение. Осн. источник В.–ванадийсодержащие железные руды. При их обогащении получают концентраты, содержащие 60–67% Fe. Богатые В. концентраты (8–16%) в смеси с Na_2CO_3 или Na_2SO_4 окомковывают, а окатыши обжигают в окислит. среде при 800–1300 °С. При этом низшие оксиды Fe и V окисляются и образуются легкорастворимые ванадаты Na ($V_2O_5 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaVO_3 + CO_2$), к-рые при водной обработке переходят в р-р. К последнему добавляют минер. к-ты (до pH 1,6–1,9) и нагревают до 90–95 °С. При этом в результате гидролиза ванадатов образуется осадок (хим. концентрат), к-рый после удаления влаги содержит 92–95% V_2O_5, 4,5–7,5% Na_2O и примеси др. оксидов. При осаждении в присут. солей аммония содержание Na_2O в осадке значительно меньше.

Концентраты с содержанием В. ок. 1% подвергают окомкованию и термич. упрочению (агломерации), а затем плавят в доменной печи. В. переходит в чугун, а при продувке последнего в конвертере воздухом или кислородом – в ванадиевый шлак (10–15% В.). Последний смешивают с Na_2CO_3, NaCl или $CaCO_3$ и обжигают в окислит. среде при 750–900 °С. Обожженную шихту выщелачивают водой или разб. H_2SO_4. Из р-ра, как и в предыдущем случае, выделяют хим. концентрат, содержащий после сушки до 92% V_2O_5.

Полученный по обоим способам хим. концентрат используют для выплавки феррованадия и др. сплавов. Феррованадий (35–80% В.) получают путем восстановления V_2O_5 ферросилицием или Al.

Значит. часть В. (в виде V_2O_5) получают в кач-ве побочного продукта при переработке фосфоритов, апатитов, патронитовых, карнотитовых, роскоэлитовых руд, бокситов, алунитов, медно-свинцово-цинковых и др. полиметаллич. руд, золы высокосернистых нефтей и нефтепродуктов, битуминозных сланцев. Патронитовые руды из-за большого содержания В. подвергают сначала окислит. обжигу, а затем восстановит. плавке в электропечах с получением феррованадия.

Металлич. В. высокой чистоты получают: восстановлением хлоридов В. (образуются при хлорировании феррованадия) водородом; кальциетермич. восстановлением V_2O_3 (образуется при восстановлении V_2O_5 водородом); магниетермич. восстановлением VCl_3; термич. диссоциацией VI_2 (при этом получают металл наиб. высокой чистоты); электролизом расплавов галогенидов В. Чистота В. повышается (до 99,8–99,9%) после плавки в вакуумных электронно-лучевых печах или электрорафинирования.

Определение. Для обнаружения V(V) в р-ре используют: р-цию с H_2O_2 в 20%-ной H_2SO_4 (красное окрашивание) или в щелочной среде (желтое окрашивание); восстановление в кислом р-ре действием SO_2, H_2S, Fe^{2+}, спирта и др. (синее окрашивание); осаждение из слабокислого р-ра синечерного комплекса с таннином; образование вишнево-красного соед. Fe(II) при добавлении в солянокислый р-р $FeCl_3$, диметилглиоксима и NH_3; окрашивание р-ра в красно-бурый цвет при добавлении $(NH_4)_2S$; осаждение белого осадка NH_4VO_3 при насыщении р-ра NH_4Cl или др. При совместном растирании образца, содержащего В., с 8-гидроксихинолином смесь окрашивается в желто-оранжевый цвет, к-рый при нагр. переходит в густо-синий.

При количеств. определении В. образцы сплавляют с K_2CO_3 и Na_2O_2, а затем выщелачивают плав водой или разлагают к-тами. Для отделения В. от сопутствующих

элементов его осаждают в виде ванадатов Ca, Ba, Hg, Pb, Ag, малые кол-ва м. б. выделены аммиаком совместно с $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$. Используют также осаждение с $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$, 8-гидроксихинолином, бензоатом аммония и др. орг. реагентами, электролиз с ртутным катодом, экстракцию эфиром и отгонку В. в струе сухого HCl, ионный обмен. Гравиметрически В. определяют в виде V_2O_5. Наиб. достоверные результаты получают с помощью титриметрич. методов, заключающихся в предварит. восстановлении V(V) до V(IV) при действии SO_2, $FeSO_4$ и некрых металлов и послед. титровании $KMnO_4$. Распространеи способ окисления В. $KMnO_4$ с послед. титрованием р-ром соли Fe(II). Используют также потенциометрич., фотометрич. (с H_2O_2) и др. методы. Получили применение физ. методы определения В.: эмиссионный спектральный, атомно-абсорбционный, нейтронно-активационный (с использованием короткоживущего изотопа ^{52}V) и др.

Применение. В. в осн. (на 85%) используют как легирующую добавку для сталей, резко повышающую их прочность, сопротивление усталости и износоустойчивость. В. в сталях быстрее, чем др. элементы, взаимод. с растворенным С, образуя твердые и жаростойкие карбиды, к-рые, равномерно распределяясь в железе, способствуют образованию мелкокристаллич. структуры.

В. используют также для легирования чугуна, как компонент сплавов для постоянных магнитов, жаропрочных, твердых и коррозионностойких сплавов, а также в кач-ве конструкционного материала для ядерных реакторов. Добавки В. в золото повышают твердость последнего.

Мировое производство В. составляет ок. 25 тыс. т/год (1981). Важнейшие страны-производители: ЮАР (~45%), США (~19%), Чили (~3%), Финляндия, Норвегия.

Соединения В. токсичны. Они могут поражать органы дыхания, пищеварения, систему кровообращения и нервную систему, а также вызывать воспалит. и аллергич. заболевания кожи.

В кач-ве микроэлемента В. входит в состав микроорганизмов, животных и растений. Нек-рые организмы, напр. асцидии, лишайники, избирательно концентрируют В.

Впервые В. был открыт в 1801 А. М. дель Рио. Однако позднее стали считать, что за новый элемент принят Cr. Лишь в 1830 существование В. было твердо установлено Н. Сефстрёмом и независимо от него Ф. Вёлером.

Лит.: Химия пятивалентиого ванадия в водных растворах, Свердловск, 1971 (Труды ииститута Химии УНЦ АН СССР, в. 24); Борисенко Л. Ф., Ваиадий (минералогия, геохимия и типы эндогенных месторождений), М., 1973; Химия и технология редких и рассеяиных элементов, под ред. К. А. Большакова, 2 изд., ч. 3, М., 1976, с. 3–37; Когаи Б. И., Редкие металлы. Состояние и перспективы, М., 1979, с. 168–202; Слотвинский-Сидак Н. П., Андреев В. К., Ванадий в природе и технике, М., 1979; Аналитическая химия ванадия, М., 1981.

Б. Г. Коршунов.

ВАНАДИЙОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь V—C. Формальные степени окисления V в В. с.– от +5 до −1. Многие В. с. легко окисляются даже следами O_2 и гидролизуются парами воды. Исключения – соед., содержащие неск. таких электроноакцепторных групп, как CO, галогены, перфторорг. лиганды. Многие В. с. термически неустойчивы. Практич. применения В. с. пока не нашли.

Карбонилсодержащие В. с. синтезируют действием CO на соед. V с орг. лигандами или замещением лигандов в гексакарбоиилванадии $[V(CO)_6]$. С последней р-цией часто конкурирует восстановление парамагнитного соед. $[V(CO)_6]$ в диамагнитный анион $[V(CO)_6]^-$. Так, взаимод. с $[V(CO)_6]$ многих *n*- и π-донорных молекул L (напр., аминов, спиртов, альдегидов, эфиров) приводит к диспропорционированию V по схеме:

$$3[V(CO)_6] + nL \rightarrow [VL_n]^{2+}[V(CO)_6]_2^- + 6CO$$

Замещение лигандов в анионе $[V(CO)_6]^-$ для получения карбонилсодержащих В. с. используется редко, т. к. скорость этого процесса значительно ниже скорости аналогичных р-ций нейтрального $[V(CO)_6]$. Большое значение имеют р-ции аниона $[V(CO)_6]^-$ с галогенидами разл. металлов M, приводящие к образованию комплексов со связью V—M:

$$[NaV(CO)_6] + L_nMX \rightarrow [L_nM—V(CO)_6]$$

Среди карбонилсодержащих В. с. многочисленную группу составляют производные типа $[V(CO)_4L_2]$, где L – арсин, фосфин, непредельный или ароматич. углеводород и др.

Наиб. изучены р-ции тетракарбонил(циклопентадиенил)ванадия $[V(CO)_4(C_5H_5)]$: ацилирование с образованием $[V(CO)_4(C_5H_4COR)]$, замещение CO, напр. на ацетиленовые или диеновые (в т. ч. циклобутадиен) углеводороды, элементоорг. соед. (фосфины, арсины и др.); образование би- и полиядерных В. с., в частности $[V_2(CO)_5(C_5H_5)_2]$.

Среди В. с. с π-лигандами наиб. значение имеют ванадоцен $[V(C_5H_5)_2]$, или *бис*-(циклопентадиенил)ванадий, и его производные, к-рые получают взаимод. хлоридов V с циклопентадиенидом Na. К ним относятся $[V(C_5H_5)_2Cl_2]$, $[V(C_5H_5)_2Cl]$, $[V(C_5H_5)_2(\sigma\text{-}C_5H_5)]$. Из первых двух соед. синтезируют др. производные, в т. ч. с σ-связями V—C.

Циклопентадиенильные комплексы с σ-лигандами $[V(C_5H_5)_2R_2]$, за исключением соед., в к-рых радикалами R служат группы CH_3 и RC≡C, термически неустойчивы и уже при отрицат. т-рах распадаются сначала до $[VR(C_5H_5)_2]$, а затем до $[V(C_5H_5)_2]$. Действие на $[VR(C_5H_5)_2]$ электроф. реагентов (напр., HCl) или своб. радикалов приводит к разрыву σ-связи V—C. Циклопентадиенильные лиганды, как правило, не претерпевают изменений и не отщепляются. Р-ции с их участием немногочисленны.

Координационно ненасыщенный электронодефицитный ванадоцен $[V(C_5H_5)_2]$ может внедряться по кратным связям углерод–углерод и углерод–азот, по σ-связям металл—металл и металл—углерод металлоорг. соед., вступать в р-ции окислит. присоединения с такими реагентами, как алкилгалогениды, галогены, галогеноводороды.

Известны 4 осн. типа В. с. с ареновыми π-лигандами: $[V(арен)_2]$, $[V(арен)_2]^+$, $[V(арен)(CO)_4]$ и $[V(арен)(CO)_3Hal]$. Бисареновые комплексы получают обычно из галогенидов V действием сильных восстановителей в присут. соответствующих лигандов, моноаренкарбонильные комплексы – замещением CO в $[V(CO)_6]$.

В. с. с σ-связями металл—лиганд получают обменными р-циями между галогенидами V или VO^{2+} и орг. соед. Li, Mg, Zn или Al. Все они термически неустойчивы (относительно стабильны комплексы R_3V или R_4V с такими крупными радикалами, как триметилсилилметил, камфенил, мезитил). Наиб. распространены комплексы, в к-рых V связан σ-связями как с орг. лигандами, так и с атомами галогенов, кислорода или кислородсодержащими соединениями. Для всех σ-производных характерно образование аддуктов с молекулами сольватирующих р-рителей или избытком металлоорг. соединения.

Лит.: Методы элементоорганической химии. Подгруппы меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца. Лантаноиды и актиноиды, под общ. ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова, т. 1, М., 1974.

Д. А. Лемеиовский.

ВАНА́ДИЯ ГАЛОГЕНИ́ДЫ. Известны дигалогениды $VHal_2$, тригалогениды $VHal_3$, тетрагалогениды $VHal_4$ (Hal = F, Cl, Br), пентагалогениды $VHal_5$ (Hal = F) и оксогалогениды VOHal (Hal = F, Cl), $VOHal_2$, $VOHal_3$ (Hal = F, Cl, Br) и VO_2Hal (Hal = F, Cl).

Пентафторид VF_5 – бесцв. кристаллы с орторомбич. решеткой ($a = 0{,}540$ нм, $b = 1{,}672$ нм, $c = 0{,}753$ нм, $z = 8$, пространств. группа *Pmcn*); т. пл. 19,5 °C, т. кип. 48,3 °C; $\Delta H^0_{пл}$ 4,2 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 44,6 кДж/моль, для жидкого $\Delta H^0_{обр}$ −1480 кДж/моль; гидролизуется водой; образует комплексные фториды, напр. $M[VF_6]$ (M = Li, Na, Ag и др.); легко восстанавливается до V(IV). Получают взаимод. V и F_2 при 300 °C. Тетрафторид VF_4 – зеленые кристаллы; гидролизуется водой; сильно гигроскопичен. Получают взаимод. VCl_4 и HF при 150 °C. VF_4 и VOF_2 образуют комплексные фториды соотв. $M^I_2[VF_6]$ и $M^I_2[VOF_4]\cdot H_2O$. Трифторид VF_3 – зеленые кристаллы; т. пл. 1410 °C; не раств. в воде. Получают взаимод. V_2O_3, VCl_3 с газообразным HF. Компонент катодов в хим. источниках тока.

Тетрахлорид VCl_4 – красно-бурая жидкость; т. пл. – 20,5 °С, т. кип. 152 °С; $\Delta H^0_{пл}$ 9,6 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 41,4 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 606,1 кДж/моль; гидролизуется водой; образует аддукты с аминами, арсинами, гетероциклич. соединениями. Получают взаимод. V или феррованадия с Cl_2 при 200–300 °С. Промежут. продукт при получении чистого V восстановлением водородом, Na или Mg; хлорирующий агент орг. соед., напр. ароматич. и алифатич. непредельных углеводородов.

Трихлорид VCl_3 – красно-фиолетовые кристаллы; т. возг. выше 425 °С; $\Delta H^0_{возг}$ 186,8 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 597,7 кДж/моль; раств. в воде, из водных р-ров кристаллизуется гексагидрат; диспропорционирует на VCl_4 и VCl_2; образует аддукты с нитрилами, спиртами, эфирами, аминами. Получают термич. разложением VCl_4 при кипении на свету. Промежут. продукт при получении чистого V восстановлением Mg или Na. Дихлорид VCl_2 – светло-зеленые кристаллы; т. возг. выше 1000 °С. Оксотрихлорид $VOCl_3$ – жидкость желтого цвета; т. пл. – 79 °С, т. кип. 127 °С; $\Delta H^0_{пл}$ 9,6 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 36,4 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 740,7 кДж/моль; образует аддукты со спиртами, диоксаном, $POCl_3$, нитрилами. Применяют как катализатор полимеризации олефинов, а также в полупроводниковой технике для получения эпитаксиальных пленок VO_2.

Триодид VI_3 и трибромид VBr_3 близки по св-вам к VCl_3, но менее устойчивы. VI_3 – темно-коричневые кристаллы; при 300 °С разлагается на VI_2 и I_2; $\Delta H^0_{обр}$ – 280 кДж/моль; получают взаимод. V и I_2 при 120–300 °С. VBr_3 – черные кристаллы; $\Delta H^0_{обр}$ – 459,8 кДж/моль. Диодид VI_2 – темно-фиолетовые кристаллы; при 1400 °С диссоциирует на V и I_2; $\Delta H^0_{обр}$ – 263,3 кДж/моль; ур-ние температурной зависимости давления пара при 850–1016 °С: $\lg p(ат) = 2{,}56–5600/T$. Иодиды V – промежут. продукты при его иодидном рафинировании. Для VBr_2 $\Delta H^0_{обр}$ – 346,9 кДж/моль. VBr_3 и VBr_2 образуют аддукты с пиридином, тетрагидрофураном, нитрилами, с жидким NH_3 дают аммиакаты соотв. $VBr_3 \cdot 6NH_3$ и $VBr_2 \cdot 6NH_3$.

Лит.: Colton R., Canterford J. H., Halides of the transition elements, L.–[a. o.], 1969, p. 107–60. *Б. Г. Коршунов.*

ВАНАДИЯ ОКСИДЫ. Характеристики наиб. важных В. о. представлены в таблице. С увеличением степени окисления V усиливаются кислотные св-ва оксидов, а также их хим. стойкость. Для многих В. о. характерны довольно широкие области гомогенности (см. табл. и рис.).

Монооксид VO не раств. в воде; с разб. неорг. к-тами образует бледно-голубые или фиолетовые р-ры солей V(II). Сильный восстановитель. Получают восстановлением V_2O_5 водородом при 1700 °С. Гидроксид $V(OH)_2$, образующийся при действии щелочей на р-р солей V(II), в индивидуальном виде не получен.

Сесквиоксид V_2O_3 существует в двух кристаллич. модификациях; при – 105 °С α-форма превращ. в β (ΔH^0 перехода 1,8 кДж/моль). α-Форма – антиферромагнетик, т-ра Нееля 168 К. В воде не раств.; с неорг. к-тами образует соли V(III). Сильный восстановитель. Получают восстановлением V_2O_5 оксидом углерода, H_2, S и др. при нагревании. Применяют для получения ванадиевых бронз, как материал для термисторов. Встречается в природе в виде минерала карелианита. Гидроксид $V(OH)_3$ образуется при действии щелочей или NH_4OH на растворы солей V(III) без доступа воздуха.

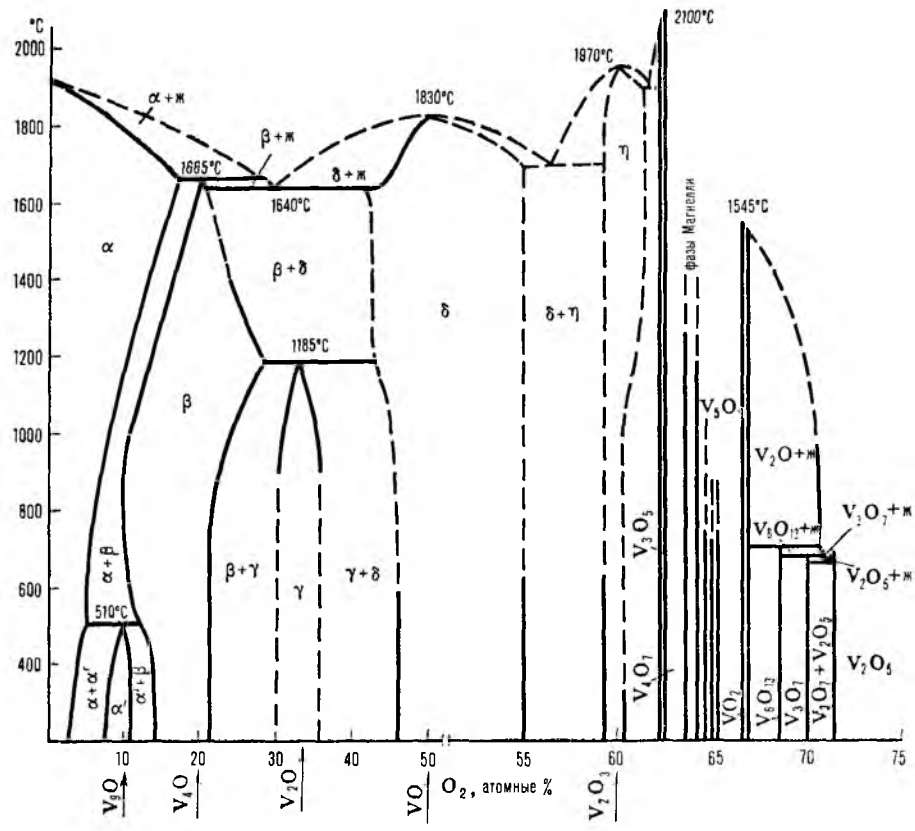
Пентаоксид триванадия V_3O_5 – антиферромагнетик, т-ра Нееля 270 К; при 430 К приобретает металлич. проводимость.

Диоксид VO_2 существует в двух кристаллич. модификациях; при 68 °С α-форма превращ. в β (ΔH^0 перехода 3,1 кДж/моль). α-Форма – антиферромагнетик, т-ра Нееля 345 К. Не раств. в воде. Гигроскопичен. Амфотереи: в кислых р-рах образует катион ванадила VO^{2+} (р-р приобретает светло-синюю окраску), в щелочных дает ванадаты(IV) – соли не выделенной в своб. состоянии изополиванадиевой(IV) к-ты $H_2V_4O_9$. Восстановитель. Окисляется на воздухе. Получают сплавлением V_2O_5 со щавелевой к-той, нагреванием без доступа воздуха смеси V_2O_3 с V_2O_5, окислением V_2O_3. Применяют в произ-ве ванадиевых бронз, как полупроводниковый материал для термисторов, переключателей элементов памяти, дисплеев и др.

Оксигидроксид $VO(OH)_2$ – розовые кристаллы; осаждается из р-ров при pH > 4. Амфотерен.

Пентаоксид диванадия V_2O_5 выше 700 °С диссоциирует. Диамагнетик. Полупроводник *n*-типа; ширина запрещенной зоны ~ 2,5 эВ. Р-римость в воде 0,35 г/л при 25 °С; в водных р-рах существует в виде изополиванадиевой(V) к-ты вероятного состава $H_2[O(V_2O_5)_{2,5}]$. В кислых р-рах вероятные формы существования V(V) – ионы VO_2^+ и VO^{3+}. При нагр. таких р-ров (pH 1–2) выделяются гидраты

Диаграмма состояиия системы ванадий – кислород: Ж – расплав; α – η – твердые р-ры (α – O_2 в V; α′ – на основе V_9O; β – на основе V_4O, γ – на основе V_2O; δ – на основе VO; η – на основе V_2O_3); пунктирными линиями обозначены приблизительные границы фаз.



СВОЙСТВА ОКСИДОВ ВАНАДИЯ

Показатель	VO	α-V_2O_3	β-V_2O_3	α-V_3O_5	α-VO_2	β-VO_2	V_2O_5
Цвет	Светло-серый	Черный	Черный	Черный	Черно-синий	Темно-голубой	Красный
Кристаллич. решетка	Кубич.	Моноклинная	Гексагон.	Моноклинная	Моноклинная	Тетрагон.	Ромбич
Параметры решетки							
a, нм	0,4093	0,7284	0,4952	0,9859	0,5743	0,454	1,1510
b, нм	—	0,5003	—	0,5042	0,4517	—	0,3563
c, нм	—	0,5554	1,3998	0,6991	0,5375	0,285	0,4369
β, градусы	—	96,80	—	109,48	122,61	—	—
Пространств. группа	*Fm3m*	*P2/m*	*R3c*	*P2/c*	$P2_1/c$	$P4_2/mnm$	*Pmnn*
Число формульных единиц в ячейке	4	4	2	4	4	2	2
Т. пл., °С	~1830	—	1970*	2100	—	1545**	680***
Плотн., г/см³	5,76	—	4,87	4,6	4,34	—	3,36
C_p°, Дж/(моль·К)	38,6	—	103,2	—	57,3	—	127,7
$\Delta H_{пл}^\circ$, кДж/моль	62,8	—	117,2	—	—	57	65,1
$\Delta H_{обр}^\circ$, кДж/моль	−432	—	−1219	—	−713	—	−1557
S_{298}°, Дж/(моль·К)	33,6	—	98	—	48	—	131
Область гомогенности (атомное отношение O:V)	0,85–1,24	1,44–1,65	—	1,65–1,67	1,995–2,002	—	2,48–2,50

* Т. кип. ~3000°С (с разл.) ** Т. кип. ~2000°С (с разл.). *** Т. кип. ~2030°С (с разл.)

переменного состава $V_2O_5 \cdot xH_2O$. В щелочных р-рах образуются ванадаты(V). О произ-ве технического V_2O_5 см. *Ванадий*. Чистый V_2O_5 получают разложением NH_4VO_3 при 400–500 °С с послед. выдержкой в струе O_2, гидролизом $VOCl_3$. Пентаоксид – промежут. продукт в произ-ве феррованадия, ванадия, ванадатов и др. соед. V; катализатор при получении H_2SO_4; компонент спец. стекол, глазурей и люминофоров красного свечения. Встречается в природе в виде минерала щербинаита.

Известны пять В. о., образующих гомологич. ряд V_nO_{2n-1} (фазы Магнелли), где $n = 4–8$. Представляют собой черные кристаллы с триклинной решеткой. Обладают металлич. проводимостью при низких т-рах (кроме V_7O_{13}). Антиферромагнетики. М. б. использованы как полупроводниковые материалы для терморезисторов. Ванадий образует также оксиды V_3O_7 и V_6O_{13} – черные кристаллы с моноклинной решеткой, плавящиеся инконгруэнтно: первый – при 660–680 °С с образованием V_6O_{13}, второй – при 700–710 °С с образованием VO_2.

В. о. токсичны. Для V_2O_5 ПДК 0,1 мг/м³ (дым), 0,5 мг/м³ (пыль).

Лит. Плетнев Р. Н., Губаиов В. А., Фотиев А. А., ЯМР в оксидных соединениях ванадия, М., 1979; Vanadiumoxide Darstellung, Eigenschaften, Anwendung, B., 1983

Н. П. Слотвинский-Сидак

ВАН-ДЕР-ВА́АЛЬСА УРАВНЕ́НИЕ, ур-ние состояния реального газа. Для n молей газа, имеющего объем V при т-ре T и давлении p, имеет вид:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT,$$

где R – газовая постоянная, a и b – постоянные Ван-дер-Ваальса, характерные для данного в-ва. Член an^2/V^2 учитывает притяжение молекул газа (уменьшение давления) вследствие межмолекулярных взаимод., член nb – отталкивание молекул на близких расстояниях из-за наличия у них «собственного объема». Для разреженных газов ($V/n \to \infty$) В. у. принимает вид: $pV = nRT$ (см. *Клапейрона – Менделеева уравнение*). Постоянные a и b определяют экспериментально, напр. по параметрам критич. точки.

В. у. – простейшее ур-ние состояния, позволяющее определять точку фазового перехода газ – жидкость и критич. т-ру, выше к-рой в-во может находиться только в газообразном состоянии. Однако В. у. является приближенным и количественно описывает нек-рые св-ва газа лишь при высоких T и низких p. Оно даже качественно не описывает многие св-ва реального газа, напр. зависимость изохорной теплоемкости от плотности. Термодинамич. св-ва газов м. б. рассчитаны с достаточной точностью на основе *вириального уравнения* состояния.

Ур-ние было предложено Й. Д. Ван-дер-Ваальсом в 1873.

Лит. см. при ст. *Газы*

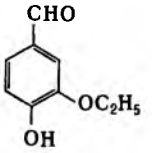
М. А. Анисимов

ВАН-ДЕР-ВА́АЛЬСОВО ВЗАИМОДЕ́ЙСТВИЕ, см. *Межмолекулярные взаимодействия.*

ВАН-ДЕР-ВА́АЛЬСОВЫ КРИСТА́ЛЛЫ, см. *Молекулярные кристаллы.*

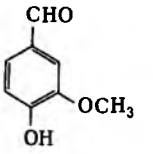
ВАН-ДЕР-ВА́АЛЬСОВЫ РА́ДИУСЫ, см. *Атомные радиусы.*

ВАНИЛА́ЛЬ (4-гидрокси-3-этоксибензальдегид, бурбональ, этилванилин), мол. м. 166,17; бесцв. кристаллы, обладающие запахом ванили (в ~3 раза более сильным, чем у *ванилина*) с цветочным оттенком; т. пл. 77–78 °С, т. кип. 285 °С, 136–138 °С/1 мм рт. ст.; давление пара $1{,}02 \times 10^{-2}$ Па (20 °С); раств. в этаноле, пропиленгликоле и других орг. р-рителях, р-римость в воде 0,4%. Получают из моноэтилового эфира пирокатехина по технологии синтеза ванилина из гваякола. В. – ароматизатор в пищ. пром-сти и в произ-ве мыла, душистое в-во в парфюмерии.

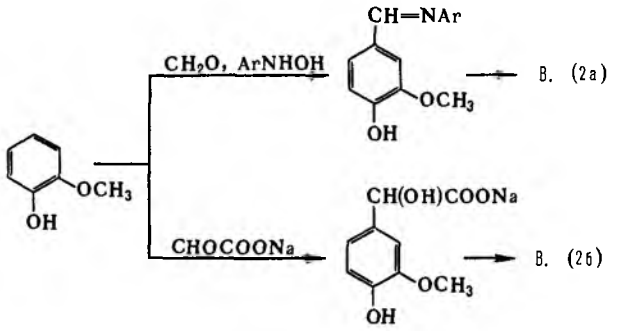


Л. А. Хейфиц

ВАНИЛИ́Н (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид), мол. м. 152,15; бесцв. кристаллы с запахом ванили; т. пл. 81–83 °С, т. кип. 284–285 °С (в токе CO_2), 170 °С/15 мм рт. ст.; сублимируется без разложения; d_4^{20} 1,056; давление пара $1{,}58 \cdot 10^{-2}$ Па (20 °С); раств. в этаноле, эфире, $CHCl_3$, CS_2, пропиленгликоле, глицерине (5%), H_2SO_4 (2,5%), р-римость в воде 1%. В. довольно устойчив к окислению, не вступает в р-цию Канниццаро и др. р-ции, характерные для ароматич. альдегидов. Со смесью CH_3COOH и H_2SO_4 дает зелено-синюю окраску, с H_2SO_4 в спиртовом р-ре – зеленую, при нагр. переходящую в фиолетовую. В. содержится в эфирных маслах мн. растений; особенно богаты им плоды ванили (до 3%).



Пром. способы получения: 1) окисление лигнинсодержащего сырья (напр., лигносульфонатов – отхода в произ-ве древесной целлюлозы сульфитной варкой) в щелочной среде в присут. оксидов Co, Cu, Mn или др. катализаторов; из смеси продуктов р-ции В. экстрагируют бутанолом или бензолом и очищают обработкой $NaHSO_3$, перегонкой и перекристаллизацией; 2) из гваякола: а) конденсацией с формальдегидом и арильным производным гидроксиламина и послед. разложением шиффова основания, напр. гидролизом [CH_2O образуется в ходе р-ции из уротропина, ArNHOH – из 4-нитрозо-N,N-диметиланилина (т. наз. нитрозный метод) или из 3-нитробензолсульфокислоты (метод Зандмейера)]; б) конденсацией с глиоксиловой к-той в щелочной среде и послед. окислит. разложением промежут. соединения в присут. катализатора (т. наз. глиоксиловый метод):



В. широко применяют как ароматизатор в пищ. промсти, душистое в-во в парфюмерии (пороговая концентрация $1{,}24\cdot10^{-10}$ г/л), для придания блеска покрытиям в гальванотехнике и для синтеза нек-рых лек. ср-в, напр. фтивазида. Т. всп. 162 °С, т. самовоспл. 366 °С; ниж. КПВ 71 мг/м³. ПДК 1,2 мг/м³; $ЛД_{50}$ 2 г/кг (крысы, перорально).

Л А Хейфиц

ВАН СЛА́ЙКА МЕ́ТОД, метод количеств. определения первичных алифатич. аминов. Основан на р-ции:

$$RNH_2 + HNO_2 \rightarrow ROH + H_2O + N_2$$

HNO_2 получают в реакц. смеси из $NaNO_2$ и CH_3COOH. Объем выделившегося N_2 измеряют в газовой бюретке и рассчитывают содержание аминогрупп в анализируемом в-ве. Для подавления побочных р-ций в реакц. смесь добавляют $CuCl_2$. Образующиеся вследствие разложения HNO_2 оксиды азота поглощают щелочным р-ром $KMnO_4$.

Метод применяют также для определения первичных аминогрупп в α-аминокислотах и белках, амидах карбоновых к-т, мочевине и ее мн. производных. Фенолы, оксимы, в-ва с активными метиленовыми группами мешают определению, т. к. с HNO_2 образуют N_2O или N_2. Гуанидиновая группировка $H_2NC(=NH)NH$ не реагирует с HNO_2.

В ряде случаев вместо HNO_2 используют NOBr, к-рый готовят взаимод. $NaNO_2$ с Br_2 в ледяной CH_3COOH. Объем N_2 иногда устанавливают газохроматографически. Растворимые в HCl первичные и вторичные амины и диамины определяют титрованием р-ром $NaNO_2$.

Метод предложен Д. Ван Слайком в 1910.

Е А Бондаревская

ВАНТ-ГО́ФФА ЗАКО́Н, см. *Осмос.*

ВАРИА́НТНОСТЬ СИСТЕ́МЫ, см. *Фаз правило.*

ВАРИАЦИО́ННЫЙ МЕ́ТОД в квантовой химии, метод приближенного решения ур-ния Шрёдингера для квантовой системы (атома, молекулы, кристалла). По своей идее близок к мат. методу оценки нек-рой величины из условия максимума или минимума определенной ф-ции (напр., методу наименьших квадратов).

В квантовохим. задачах В. м. обычно определяют волновую ф-цию φ стационарного состояния системы с гамильтонианом H из условия минимума среднего значения энергии системы $E(\varphi) = \int \varphi^* H \varphi\, dV / \int \varphi^* \varphi\, dV$ (φ^* – ф-ция, комплексно сопряженная с φ; интегрирование проводится по всей области изменения независимых переменных, описывающих систему). Величина $E(\varphi)$ наз. функционалом энергии системы. Согласно т. наз. вариационному принципу, для любой волновой ф-ции выполняется соотношение: $E(\varphi) \geqslant E_0$, где E_0 – наименьшая энергия системы в стационарном состоянии, т. е. энергия ее осн. состояния. Реально функционал энергии минимизируют в нек-ром ограниченном классе волновых ф-ций, наз. *пробными*, к-рые выбирают на основе физ. представлений о характере взаимод. частиц в системе. Поэтому если точное решение ур-ния Шрёдингера получить невозможно, то минимизируя $E(\varphi)$ в классе пробных ф-ций, находят волновую ф-цию, к-рая является макс приближением к точной волновой ф-ции осн. состояния системы, и приближенное значение E_0. Нахождение минимума этой ф-ции математически выражается условием обращения в нуль вариации:

$$\delta \int \varphi^* H \varphi\, dV / \int \varphi^* \varphi\, dV = 0.$$

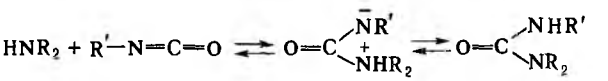
В линейном В. м. (методе Ритца) в кач-ве пробной волновой ф-ции для исследуемой системы принимают линейную комбинацию $\sum_{k=0}^{m} c_k \varphi_k$ нек-рых разумно выбранных волновых ф-ций φ_k. При описании молекулярной системы в качестве φ_k м. б. выбраны волновые ф-ции, отвечающие разл. валентным схемам (см. *Валентных связей метод*), или φ_k могут описывать отдельные электронные конфигурации системы (см. *Молекулярных орбиталей методы*). Коэф. c_k линейной комбинации рассматриваются как переменные параметры системы, функционал энергии – как обычная ф-ция этих параметров. Приближенное решение ур-ния Шрёдингера проводится в итоге по след. схеме: 1) рассчитывают матричные элементы гамильтониана $H_{kl} = \int \varphi_k^* H \varphi_l\, dV$ и интегралы перекрывания $S_{kl} = \int \varphi_k^* \varphi_l\, dV$ для всех пар ф-ций φ_k и φ_l и строят матрицы гамильтониана H и перекрывания S. 2) С помощью этих матриц условие экстремума функционала энергии представляют в форме: $H\vec{c} = ES\vec{c}$, где $\vec{c}$ – вектор, координаты к-рого – c_k. 3) Находят ненулевые решения этого ур-ния, к-рым отвечает т. наз. вековое уравнение (термин небесной механики) $det(H - ES) = 0$ (det – символ определителя матрицы). Вековое ур-ние имеет $(m+1)$ решений ε_k ($k = 0, 1, 2, \ldots, m$), к-рые являются оценками сверху для точных значений энергии системы в стационарном состоянии, занумерованных в порядке их возрастания: $\varepsilon_0 \geqslant E_0$, $\varepsilon_1 \geqslant E_1, \ldots$ Возможность получения этих значений энергии в рамках линейного В. м. широко используют для изучения *возбужденных состояний* молекулярных систем.

Применяют и более сложные варианты В. м. Напр., при исследовании молекулы пробную волновую ф-цию конструируют из орбиталей, характеризующих состояние электрона в молекуле. Это позволяет найти ур-ния, задающие оптимальный набор орбиталей и эффективный потенциал, определяющий состояние электронов в молекуле. В. м. используют также для решения задач теории рассеяния, оценки энергий возбуждения и ионизации и др. Условие надежности расчетов, получаемых В. м., – правильные качеств. представления о природе исследуемого объекта и физически обоснованный выбор класса пробных ф-ций.

Лит. Эпштейн С, Вариационный метод в квантовой химии, пер. с англ., М., 1977

В И Пупышев

ВЁЛЕРА РЕА́КЦИЯ, получение мочевины и ее производных взаимод. NH_3, амидов карбоновых к-т, первичных или вторичных аминов с изоцианатами:



Механизм В. р. включает стадии образования промежут. цвиттер-иона и переноса протона. Процесс проводят при умеренном нагревании р-ров реагентов, как правило, в воде или водном р-ре CH_3COOH; в случае использования амидов реагенты сплавляют.

В р-цию вступают также неорг. цианаты При использовании вместо NH_3 гидразина образуются производные семикарбазида:

$$RNCO + H_2NNH_2 \rightarrow RHNC(=O)NHNH_2$$

В р-ции, подобной В. р., участвуют тиоцианаты щелочных металлов и орг. изотиоцианаты с образованием производных тиомочевины, напр.:

$$RR'NH + R''NCS \rightarrow RR'NC(=S)NHR''$$

При использовании солей циановой или тиоциановой к-ты в р-цию вступает соотв. изоциановая или изотиоциановая к-та, к-рые образуются в результате гидролиза соли.

Р-ция открыта Ф. Вёлером в 1828, осуществившим перегруппировку цианата аммония в мочевину при нагр. его в водном р-ре:

$$NH_4OCN \rightleftarrows [NH_3 + HOCN] \rightleftharpoons H_2N\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}NH_2$$

В результате этой р-ции был впервые осуществлен синтез орг. в-ва из неорганического вне живого организма.

А В Чепраков

ВЕНТИЛЯ́ТОРЫ, см. *Компрессорные машины.*

ВЕРАПАМИ́Л (гидрохлорид α-изопропил-α-[(N-метил-N-гомовератрил)-γ-аминопропил]-3,4-диметоксифенилацетонитрила; изоптин; финоптин), мол. м. 491,1; бесцв. кристаллы; т. пл. 146 °С; раств. в воде и этаноле, плохо – в хлороформе, практически не раств. в эфире Уменьшает потребность миокарда в O_2, замедляет транспорт ионов Ca^{2+} через мембраны миокарда. Получают конденсацией N-метилгомовератриламина $3,4\text{-}(CH_3O)_2C_6H_3CH_2CH_2NHCH_3$ с α-изопропил-α-(хлорпропил)-3,4-диметоксифенилацетонитрилом Применяется при ишемич. болезни сердца и аритмиях. *Б А Медведев*

ВЕРБЕНО́Л И ВЕРБЕНО́Н (2-пинен-4-ол и 2-пинен-4-он), бесцв. жидкости с древесно-хвойным запахом; раств. в этаноле, не раств. в воде, (др. характеристики приведены в табл.).

Показатель	Вербенол	Вербенон
Мол м	152,24	150,22
Т пл, °С	—	6 5–9,8
Т кип, °С/мм рт ст	102–103/10	227 228/760
d_4^{20}	0,9702	0,9740
n_D^{20}	1,4890	1,4955
$[\alpha]_D$ (без р-рителя)		
(+) форма	+ 132 3°	+ 273°
(–)-форма	– 50,7°	– 193°

Вербенол

Вербенон

Содержатся в эфирных маслах (вербеновом и др). Получают окислением α-пинена воздухом; образуются также и при самоокислении α-пинена. Вербенон на воздухе полимеризуется, становится при этом более вязким, желтеет и утрачивает запах. В и в.-осн компоненты душистого в-ва вербоксида, используемого гл. обр для ароматизации мыла и моющих ср-в, а также в парфюмерии.

Л А Хейфиц

ВЕРДАЗИ́ЛЬНЫЕ РАДИКА́ЛЫ (тетрагидро-1,2,4,5-тетразинилы), соед. общей ф-лы I, где R – H, Alk, Ar. Существует традиц. нумерация атомов гетероцикла (показана внутри цикла) и по номенклатуре ИЮПАК (вне цикла), в настоящей статье принята традиц. нумерация.

I

Многие моно-, би- и поливердазильные радикалы выделены в виде высокоплавких кристаллов, к-рые раств. в орг. р-рителях и не раств. в воде. В видимой области поглощают при 600–700 нм. ИК-спектры характеризуются полосой 1145 $см^{-1}$. Все атомы N находятся в одной плоскости, гетероцикл. кольцо имеет конформацию несимметричной ванны. Длина связей N—N 0,135 нм (для 1,3,5-трифенилвердазила). Спектры ЭПР показывают попарную (1,5 и 2,4) эквивалентность атомов N. Обычно В. р. получают из формазанов:

II

В. р. стабильны в твердом состоянии и в разб. р-рах, в конц. р-рах разлагаются на тетразины и тетразолы. Последние образуются также при термич. разложении и фотолизе В. р. При окислении В. р. образуются катионы вердазилия (ф-ла II); при гидрировании и в присут., напр., аскорбиновой к-ты или H_2S В. р. превращ. в тетразины. При действии к-т диспропорционируют в тетразины и катионы вердазилия. Для количеств. определения В. р. используют потенциометрич. титрование соляной к-той.

Лит Розанцев Э Г, Шолле В Д, Органическая химия свободных радикалов, М, 1979 *В Д Шолле*

ВЕСОВО́Й АНА́ЛИЗ, то же, что *гравиметрия.*

ВЕ́СТЕРБЕРГА РЕА́КЦИЯ, дегидрирование 6-членных алициклич. соед. (в т. ч. конденсированных) с образованием ароматич. кольца (ароматизация) при нагр. со стехиометрич. кол-вом серы. Р-цию проводят в среде высококипящего р-рителя (напр., в триглиме или хинолине) или без него. Производные циклогексана дегидрируются при 350–500 °С, соед с двойными связями и геминальными заместителями в цикле, а также конденсированные соед. – при 200–250 °С. Наиб. выходы достигаются при ароматизации соед. с двумя двойными связями, напр.:

При наличии геминальных заместителей отщепляется обычно только один из них. В этом случае легче других элиминирует группа COOH, как, напр., в абиетиновой к-те:

Р-ция, подобная В р, происходит при дегидрировании сесквитерпенов азуленового ряда, напр.:

В. р. применяется в препаративном синтезе как мягкий метод дегидроароматизации, редко осложняющийся перегруппировками и глубокой деструкцией скелета молекулы исходного соединения. Раньше эта р-ция применялась также для установления строения природных соед., напр. стероидов. Недостатки В. р.–низкие выходы и образование трудноразделяемых смесей серосодержащих соединений.

Р-ция открыта А. Вестербергом в 1903; возможность использования ее для аналит. целей впервые показал Л. Ружичка в 1924. *А. В. Чепраков.*

ВЕ́СТОНА ЭЛЕМЕ́НТ, см. *Нормальные элементы.*

ВЕСЫ, приборы для определения массы тел. В. называют иногда также приборы для измерения др. физ. величин, преобразованных для этого в силу или момент силы (напр., В. Кавендиша, Кулона, токовые). В. широко применяют во всех отраслях народного х-ва и в научных исследованиях как осн. ср-во взвешивания при определении расхода или кол-ва сырья, топлива, готовой продукции и т. п., в целях их учета, проведения хим., техн. и др. анализов, контроля технол. процессов и автоматизации управления ими и т. д.

Массу M тела находят преим. уравновешиванием его силы тяжести P ($P = Mg$, где g–ускорение своб. падения в месте установки В.) либо момента этой силы, действующих на измерительную (подвижную) часть В., известной противодействующей, или уравновешивающей, силой (моментом). При наиб. точном компенсационном методе взвешивания уравновешивающая сила, создаваемая, напр., гирями, возвращает подвижную часть В. в исходное положение равновесия, а В. служат компаратором (сравнивающим устройством). При прямом методе измерений (масса тела принимается равной показаниям В.) противодействующая сила возникает в результате отклонения подвижной части от положения равновесия под действием силы тяжести взвешиваемого тела. Во мн. типах В. используют оба метода взвешивания; напр., осн. доля силы P уравновешивается гирями, а остальная–отклонением подвижной части В. от *положения равновесия.*

По способу создания уравновешивающей силы В. подразделяют на механические–гирные (равноплечные и неравноплечные), квадрантные (с маятниковым уравновешивающим устройством, угол отклонения к-рого преобразуется в отклонение стрелки и служит мерой силы P), пружинные (напр., торзионные, крутильные, тензометрич., магнитострикционные, виброчастотные), в к-рых мера силы P–деформация упругого элемента трансформируется кинематически или спец. преобразователями в отклонение стрелки; электронные с магнитоэлектрическими (взаимод. магн. полей постоянного магнита и токовой катушки), электродинамическими (полей двух катушек) или электростатическими (статич. зарядов двух электродов) силовозбудителями, причем мерой силы P является электрич. величина (ток, напряжение); гидравлические и пневматические, в к-рых сила P уравновешивается давлением соотв. жидкости и воздуха. Довольно часто в В. используют два и даже три способа создания противодействующей силы. Последняя и сила P могут быть приложены встречно, вдоль общей линии действия к одному и тому же элементу измерит. части В. без промежут. передачи (безрычажные В.), либо взаимод. посредством спец. передаточного механизма (рычажные В.).

Осн. метрологические характеристики В., принятые в аналит. химии: правильность (точность, верность)–степень приближения абсолютного значения массы взвешиваемого тела по показаниям В. к ее действит. (истинному) значению; воспроизводимость (разброс, вариация)–расхождение показаний В. при неоднократном взвешивании одного и того же тела. Численно эти характеристики определяют величиной погрешности, к-рая не должна превышать допускаемых значений, установленных для В. разных типов и назначений международными и национальными стандартами. Различают осн. погрешность (при нормиров. окружающих условиях), дополнит. погрешность (из-за изменений т-ры, давления и т. п.) и их составляющие–систематич. погрешность (напр., вследствие неправильного соотношения плеч рычагов) и случайную (вызывается, напр., трением в опорах). Последняя определяется для конкретного типа В. в целом (табл. 1 и 2) величиной среднего квадратичного, или стандартного, отклонения

$$\sigma\left(\sigma^2 = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n} M_i^2 \text{ при числе взвешиваний } n \to \infty\right),$$

а для каждых В.–приближенной оценкой s стандартного отклонения

$$\left[s^2 = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(M_i - M_{ср})^2\right]$$

при ограниченном n, напр. 2, 5, 10. Здесь M_i–значение массы тела при отдельных взвешиваниях,

$$M_{ср} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} M_i,$$

величина s–определяющая характеристика В. при весьма большом числе хим. анализов.

Др. важные характеристики: наиб. предел взвешивания $M_{макс}$–наиб. масса тела, к-рое м. б. взвешено на данных В. с установленной для них точностью; диапазон непосредственного отсчета показаний по шкале (ДНОП)–в его пределах предпочтительно определяют содержание компонентов при хим. анализах; цена деления–значение одного деления шкалы или единицы младшего разряда отсчетного устройства, выраженное в единицах массы; разрешающая способность–характеризует точность отсчета показаний В. (обычно единица младшего разряда цифрового отсчетного устройства, а также 0,5, 0,05 или 0,01 цены деления шкалы соотв. без нониуса и с нониусом). Для суммарной метрологич. оценки точности применяется обобщенный показатель–класс точности (соответствует классу точности гирь), определяющий правильное соотношение между допускаемой погрешностью показаний, ценой деления, разрешающей способностью, σ, $M_{макс}$ и ДНОП.

Осн. эксплуатационные характеристики В.: независимость показаний от внеш. воздействий и от точности установки; затраты труда и времени на подготовку к работе, проведение измерений, обработку и представление результатов в требуемой форме; степень автоматизации взвешиваний и диагностики состояния; способность к расширению функциональных возможностей путем подсоединения к унифицированным вычислит. устройствам, дисплеям, контроллерам и т. п., а также к разл. камерам для проведения спец. исследований (см. ниже).

Различают В. образцовые (для поверки и аттестации гирь), лабораторные, технологические, общего назначения (напр., для торговых, складских и траиспортных операций) и бытовые. Главные тенденции развития совр. В.: совершенствование традиционных конструкций и создание перспективных типов и моделей на основе уравновешивающих *устройств, дающих информацию в форме* стандартных аналоговых или цифровых электрич. сигналов, с применением электроники, вычислительной и микропроцессорной техники.

В данной статье рассмотрены важнейшие типы лаб. и технол. В., применяемых в хим. лабораториях, хим. и смежных отраслях пром-сти, медицине и с. х-ве (в агрохим. лабораториях).

Лабораторные весы. Для удобства классификации традиционно различают В.: аналит. группы (аналит., полумикроаналит., микроаналит., ультрамикроаналит.), общелабораторные, или технические,–для техн. анализов, взвешивания хим. реактивов и др., специальные–для исследований при пониж. давлениях (вакуумные В.), изменения массы тел

Табл 1 – ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИПИЧНЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ ВЕСОВ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Тип весов	$M_{макс}$	Погрешность определения массы, мг, не более		Масса встроенных гирь, г	Устройство непосредственного отсчета показаний			± σ
		без погрешности гирь	включая погрешность гирь		ДНОП	цена деления	точность (разрешающая способность)	
Аналитические весы								
Равноплечные								
без успокоителей с рейтерной и неименованной отсчетными шкалами	200	± 2	± 3	—	± 20 мг	0,2 мг	0,1 мг	0,2 мг
с успокоителями, встроенными миллиграммовыми гирями и проекц шкалой	200	± 2	± 2,5	0,990	± 10 мг	0,1 мг	0,1 мг	0,2 мг
Двухпризменные								
с успокоителями, встроенными	100	—	± 0,2	99,9	± 100 мг	1 мг	0,05 мг	0,1 мг
миллиграммовыми и граммовыми гирями и проекц шкалой	200	—	± 0,4	199,9	± 100 мг	1 мг	0,1 мг	0,2 мг
с автоматич арретированием,	160	—	0 1	159	0–1000 мг	0,1 мг	0,1 мг	0,05 мг
уравновешиванием тарной нагрузки и смещением начала отсчета в пределах измерений по шкале*	200	—	0,15	199	0–1000 мг	0,1 мг	0,1 мг	0,05 мг
Электронные								
рычажные с подвесной грузоприемной чашкой, равноплечные	200	± 2	± 2,5	1	0–10 мг 0–100 мг 0–1000 мг	0,1 мг 1,0 мг 10,0 мг	0,1 мг 1,0 мг 10,0 мг	0,015 мг 0,1 мг 10 мг
то же, двухпризменные микропроцессорные с цифровым отсчетным устройством и автоматич арретированием	166	—	0,05	150	0–16 г	0,01 мг	0,01 мг	0,02 мг
	170	—	0,06	140	0–30 г	0,1 мг	0,1 мг	0,1 мг
безрычажные микропроцессорные с верх расположением грузоприемной чашки, цифровым отсчетным устройством и пределом уравновешивания, равным $M_{макс}$								
в т ч однопредельные*	30 г	—	0,02	—	0–30 г	0,1 мг	0,1 мг	0,1 мг
	80 г	—	0,03	—	0–80 г	0,1 мг	0,1 мг	0,1 мг
	160 г	—	0,03	—	0–160 г	0,1 мг	0,1 мг	0,1 мг
	220 г	—	0,15	—	0–220 г	1 мг	1 мг	0,5 мг
	400 г	—	0,2	—	0–400 г	10 мг	10 мг	5 мг
двухпредельные*	500–4000 г	—	0,25	—	0–500 г	1–10 мг	1–10 мг	1–10 мг
			0,25	—	0–4000 г	1–10 мг	1–10 мг	1–10 мг
	30–300 г	—	1,5–6	—	0–300 г	1–10 мг	1–10 мг	1–5 мг
	80–400 г	—	1,5–2,5	—	0–400 г	1 мг	1 мг	1–2 мг
	60–600 г	—	1,5–6	—	0–600 г	1–10 мг	1–10 мг	1–5 мг
Полумикро-, микро- и ультрамикроаналитические весы								
Равноплечные								
с успокоителями, рейтерной и именованной проекц. шкалами	20 г	0,15	0,23	0,005	± 1 мг	10 мкг	10 мкг	20 мкг
то же, со встроенными гирями до полной нагрузки и проекц шкалой	1 г	0,03	0,07	0,999	± 1 мг	10 мкг	10 мкг	20 мкг
Двухпризменные с успокоителями, встроенными миллиграммовыми и граммовыми гирями и проекц шкалой с иониусом*	30 мг	—	0,02	29,99	0–10 мг	100 мкг	1 мкг	1 мкг
	160 мг	—	0,1	159,9	0–100 мг	1000 мкг	10 мкг	10 мкг
Электроиные								
равноплечные с подвесной грузоприемной чашкой и цифровым отсчетным устройством*	1 г	—	0,1	0,999	0–30 мг	1 мкг	1 мкг	1 мкг
	3 г	Определяются погрешностью набора гирь		—	0–2,8 мг 0–28 мг	0,1 мкг 1 мкг	0,1 мкг 1 мкг	0,3 мкг 2 мкг
то же, двухпризменные со встроенными гирями, автоматич арретированием и наложением гирь*	25 г	—	—	—	0–280 мг	10 мкг	10 мкг	20 мкг
	166 г	—	0,04	150	0–16000 мг	10 мкг	10 мкг	20 мкг
Крутильноравноплечные с кварцевой нитью и ручным уравновешиванием, в т ч.								
двухкоромысловые	1 мг	—	—	—	0–0,5 мг	0,005 мкг	0,005 мкг	0,01 мкг
	5 мг	—	—	—	0–0,5 мг	0,05 мкг	0,05 мкг	0,1 мкг
однокоромысловые со встроенными гирями	5 мг	—	—	0,005	0–0,5 мг	0,05 мкг	0,05 мкг	0,1 мкг
	20 мг	—	—	0,1	0–3 мг	0,32 мкг	0,32 мкг	0,5 мкг
	100 мг	—	—	0,1	0–5 мг	0,5 мкг	0,5 мкг	1 мкг

* Весы перспективных типов.

при высоких и низких т-рах (термогравиметрич. В.), гранулометрич. состава материалов с регистрацией изменения массы осадков во времени (седиментационные В.), для работы в агрессивных средах, в атмосфере благородных газов, в присут. взрывоопасных в-в и т. п., а также для взвешивания драгоценных металлов и камней (пробирные В.).

В последние десятилетия произошли капитальные изменения как в конструкциях, так и в парке всех лаб. В. (см. табл. 1–2). Выходят из употребления эксплуатировавшиеся с кон. 40-х – нач. 60-х гг. простые двухчашечные равноплечные В. с трехпризменным коромыслом (рычагом) без успокоителей, рейтерными (рейтер – проволочная гиря-«наездник» массой 1, 5 или 10 мг, перемещаемая оператором вдоль шкалы на коромысле) и неименованными (без фиксированной цены деления) отсчетными шкалами. Осн. недостатки таких В.: неудобство работы (необходимость вычислять положение равновесия, отсчитывая амплитуды отклонений стрелки при колебаниях коромысла), необходи-

Табл 2–ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИПИЧНЫХ ОБЩЕЛАБОРАТОРНЫХ ВЕСОВ

Тип весов	$M_{макс}$	Погрешность определения массы, ± мг, не более		Масса встроенных гирь, г	Устройство непосредственного отсчета показаний			σ, ± мг
		без погрешности гирь	включая погрешность гирь		ДНОП, г	цена деления, мг	точность (разрешающая способность), мг	
Равноплечные								
простые с неименованной отсчетной шкалой	200 г	5	15	—	± 0,05 ± 0,1	20	10	10
повыш точности с именованной отсчетной шкалой	1 кг	10	30	—	± 0,25	10	5	5
	10 кг	100	250	—	± 0,5	50	25	25
	20 кг	200	500	—	± 1	100	50	50
	50 кг	500	1500	—		200	100	100
то же, со встроенными миллиграммовыми гирями	1 кг	10	30	0,9	± 0,1	10 (с ноннусом)	5	5
Квадрантные								
двухпризменные с верх расположением грузоприемной чашки, встроенными гирями и компенсацией тарной нагрузки в пределах показаний по отсчетной шкале	160 г	—	5	150	0–10	5	5	1,7
	500 г	—	20	400	0–100	10	10	7
	1 кг	—	20	900	0 100	10	10	6,6
	2 кг	—	100	1000	0–1000	100	100	40
	5 кг	—	200	4000	0–1000	100	100	67
	10 кг	—	500	9000	0–1000	100	100 (с ноннусом)	166
то же, повыш точности	160 г	—	1	150	0–10	100	1	0,5
	1 кг	—	2,5	900	0–100	1000	10	5
	7 кг	—	120	6000	0–1000	10000	10 (с ноннусом)	1000
то же, без встроенных гирь и с расширенным пределом компенсации тарной нагрузки (50% от $M_{макс}$)	200 г	—	10	—	0–200	1000	10	10
	1 кг	—	100	—	0–1000	10000	100	100
	2 кг	—	100	—	0–2000	10000	100	100
Электронные с верх расположением грузоприемной чашки, в т ч								
однопредельные*	1 кг	—	30	—	0–1000	10	10	10
	2 кг	—	10	—	0–2000	10	10	10
	4 кг	—	50	—	0–4000	100	150	50
	8 кг	—	50	—	0–8000	100	100	50
	16 кг	—	50	—	0–16000	100	100	50
	30 кг	—	500	—	0–30000	1000	1000	500
	60 кг	—	500	—	0–60000	1000	1000	600
двухпредельные*	300–3000 г	—	5–50	—	0–3000	10–100	10–100	5–50
	1600–16000 г	—	5–500	—	0–16000	100–1000	100–1000	50–500

* Весы перспективных типов

мость применения методов точного взвешивания для исключения погрешности из-за неравноплечности коромысла и учета погрешности гирь, низкая производительность (одно взвешивание за 3–6 мин) и др.

На смену простым В пришли равноплечные В. с успокоителями (обычно воздушными), встроенными гирями

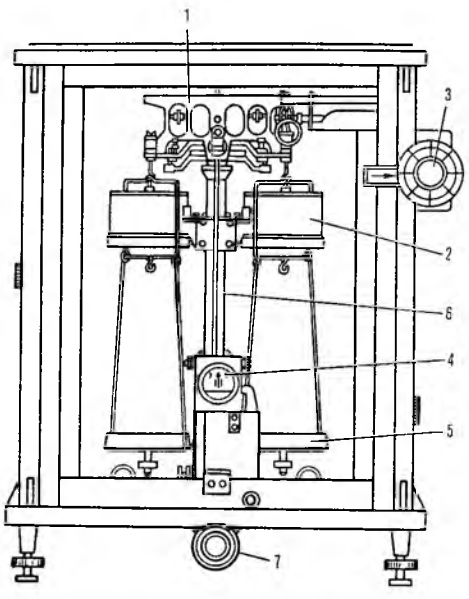


Рис 1 Равноплечные трехпризменные лаб весы аналит группы *1*–коромысло, *2*–успокоитель, *3*–рукоятки механизма наложения встроенных гирь с оцифрованными лимбами, *4*–экран с изображением проекц шкалы, *5* грузоприемная чашка, *6*–колонка, *7*–рукоятка арретира-изолира

и именованными проекц. шкалами (рис. 1). Они имеют, как и простые В, коромысло с одной опорной и двумя грузоприемными призмами, к к-рым посредством подушек и серег подвешены грузоприемные чашки (площадки), траверсы для встроенных миллиграммовых гирь (В. аналит. группы с комплектом гирь до полной нагрузки не получили распространения). Коромысло изготовлено из алюминиевого сплава или чугуна, призмы и подушки – из агата, корунда или высокотвердой стали. Для уменьшения износа и предупреждения поломок призм и подушек В. оборудуются арретиром, ограничивающим амплитуду колебаний коромысла, и изолиром, с помощью к-рого призмы отделяются от подушек. Применение встроенных гирь не только упрощает и ускоряет взвешивание, но и способствует повышению точности В., поскольку погрешности гирь вследствие их малости не учитываются. Спец. именованная шкала, изображение к-рой проецируется на матовый экран оптич. системой В., позволяет уменьшить угол отклонения коромысла, расширить ДНОП, повысить точность отсчета, используя нониус, и исключает необходимость в определении цены деления при взвешивании разных по массе тел. Эти В. производительнее простых равноплечных (одно взвешивание за 1–3 мин), однако и при работе на них часто приходится применять методы точного взвешивания и учитывать погрешности гирь из наборов.

Дальнейшее совершенствование гирных В. достигнуто благодаря переходу в нач. 60-х гг. от равноплечных В. к одноплечным, или одночашечным, двухпризменным (рис. 2), принцип действия к-рых был предложен Д. И. Менделеевым На коромысле В закреплены опорная и грузоприемная призмы. К последней, помимо чашки для взвешиваемого тела, подвешены траверсы с полным комплектом встроенных граммовых и миллиграммовых гирь, масса к-рых равна $M_{макс}$ Для уравновешивания коромысла с чашкой и гирями на его противоположном конце закреплен груз-противовес. При помещении на чашку взвешивае-

мого тела для уравновешивания коромысла с траверсы снимают гири, масса к-рых с точностью до половины ДНОП соответствует массе тела. В этих В. исключена погрешность из-за неравноплечности коромысла, не учиты-

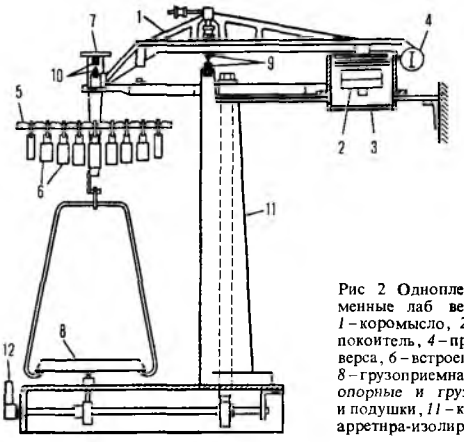


Рис 2 Одноплечные двухпризменные лаб весы аналит группы *1* – коромысло, *2* – противовес, *3* – успокоитель, *4* – проекц шкала, *5* – траверса, *6* – встроенные гири, *7* – серьга, *8* – грузоприемная чашка, *9*, *10* – соотв *опорные и грузоприемные призмы* и подушки, *11* – колонка, *12* – рукоятка арретира-изолира.

ваются погрешности встроенных гирь, а тела разной массы взвешиваются при одной и той же нагрузке на коромысло, что повышает точность измерений Для ускорения подбора гирь применяют предварительное (грубое) взвешивание посредством входящего, как правило, в комплект В спец устройства – рычага, расположенного под коромыслом и опирающегося на пружину (на рис. не показан). Продолжительность одного взвешивания на таких В. составляет ок. 60 с.

В лучших моделях двухпризменных аналит. В. автоматизированы арретирование и разарретирование коромысла, обеспечивается плавное соприкосновение призм и подушек, предусмотрены возможность компенсации тарной нагрузки и дрейф (смещение) нуля в ДНОП по проекц. шкале. В микроаналит. В., кроме того, автоматизировано наложение – снятие встроенных гирь (что исключает необходимость в предварит. взвешивании) и имеется устройство, позволяющее выносить чашку из витрины В. для удобства наложения и удаления взвешиваемого тела; это устройство сблокировано с механизмом открывания и закрывания витрины. Повышение точности таких автоматизир. В. достигается уменьшением суммарной погрешности всех встроенных гирь до $\pm 0{,}1$ мг (аналит. В.) либо суммы гирь каждой декады, напр. 10–100 мг или 1–10 г, до $\pm 0{,}006$ мг (микроаналит. В), а также снижением σ при одновр. расширении ДНОП. Продолжительность одного взвешивания на В. этих типов 20–30 с.

Развитие общелаб. В. в отличие от В. аналит. группы, действие к-рых основано только на компенсационном методе, связано с переходом в начале 60-х гг. на прямой метод измерений. Равноплечное коромысло в таких В. заменено двухпризменным рычагом с низким по отношению к точке опоры расположением центра тяжести – квадрантом (рис. 3), при отклонении к-рого от исходного положения равновесия под действием силы тяжести взвешиваемого тела возникает уравновешивающая сила. Прямой метод измерений позволяет увеличить ДНОП до 30% и даже до 50% от $M_{макс}$ и использовать всего одну или две встроенные гири, к-рые накладываются и снимаются рукояткой, выведенной из кожуха В.

Повышению разрешающей способности квадрантных В. способствует применение проекц. шкалы и оптич. нониуса. Уменьшение влияния неточной установки В. по уровню достигается размещением объектива оптич. системы отсчетного устройства на вспомогат. рычаге-маятнике. Для сокращения продолжительности затухания колебаний коромысла и рычага на них закреплены экраны магн. успо-

коителя. Тарная нагрузка компенсируется пружиной (на рис. не показана), один конец к-рой связан со стойкой, несущей грузоприемную площадку, а другой – с основанием В.

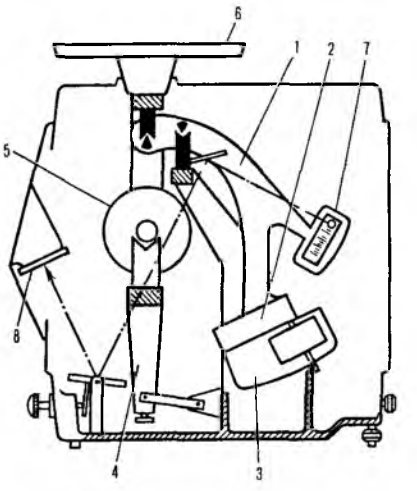


Рис 3 Квадрантные общелаб весы *1* – квадрант, *2* – груз-противовес, *3* – успокоитель, *4* – стойка, *5* – встроенная гиря, *6* – грузоприемная площадка, *7* – проекц шкала, *8* экран (пунктир – направление лучей света оптич системы)

Совр этап развития лаб. В., отличающихся сравнительно небольшим быстродействием и значит. восприимчивостью к внеш воздействиям, характеризуется возрастающим применением в них для создания уравновешивающей силы (момента) электрич. силовозбудителей с электронной системой автоматич. регулирования (САР), обеспечивающей возвращение измерит части В. в исходное положение равновесия. САР электронных лаб. В. (рис. 4) включает датчик,

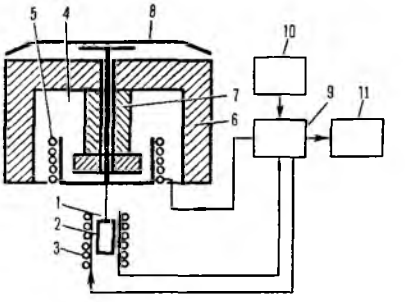


Рис 4 Принципиальная схема электронных лаб весов *1* – датчик, *2* – сердечник, *3*, *5* – соотв катушки датчика и силовозбудителя, *4* – силовозбудитель, *6* – постоянный магнит, *7* – стержень, *8* – грузоприемная чашка, *9* – электронный блок, *10* – источник питания, *11* – цифровое отсчетное устройство

напр, в виде дифференциального трансформатора; сердечник его закреплен на измерит. части и перемещается в смонтированной на основании В. катушке с двумя обмотками, выходное напряжение к-рых подается в электронный блок Применяют также датчики в виде электронно-оптич. устройства с зеркалом на измерит. части, направляющим луч света на дифференциальный фотоэлемент, подсоединенный к электронному блоку. При отклонении измерит. части В. от исходного положения равновесия взаимное положение элементов датчика изменяется, и на выходе электронного блока появляется сигнал, содержащий информацию о направлении и величине отклонения. Этот сигнал усиливается и преобразуется электронным блоком в ток, к-рый подается в катушку силовозбудителя, закрепленную на основании В. и взаимод. с постоянным магнитом на их измерит части. Последняя благодаря возникающей противодействующей силе возвращается в исходное положение. Ток в катушке силовозбудителя измеряется цифровым микроамперметром, проградуированным в единицах массы

В электронных В с верх расположением грузоприемной чашки используется аналогичная схема автоматич уравновешивания, но постоянный магнит силовозбудителя смонтирован на стержне, несущем чашку (электронно-безры-

чажные В.) или связан с этим стержнем рычагом (электронно-рычажные В).

По сравнению с лаб. В. традиционных типов электронные В. характеризуются бо́льшими функциональными возможностями. Кроме того, эти В. обладают очень высокими метрологич. и эксплуатац. показателями благодаря применению в них микропроцессорных и вычислит. блоков Последние либо встраивают в В. (блоки управления подготовкой В. к работе, контроля и диагностики неисправностей, автоматич корректировки при изменении внеш. условий), либо подсоединяют к В. в виде спец. приставок по мере необходимости (блоки обработки, регистрации, вывода данных и управления работой при серийных типовых анализах, а также совместного управления В. и спец камерами при исследованиях в изменяющихся по программе внеш. условнях)

Электронные В. автоматически подготавливаются к взвешиванию нажатием на кнопку или педаль управления При этом на измерит. часть В. накладывается встроенная контрольная гиря. Если создаваемая ею нагрузка не соответствует показаниям В., автоматически вводятся поправки, учитывающие т-ру воздуха, дрейф нуля, разницу значений g соотв. в местах исходной градуировки и эксплуатации В, а также погрешности их установки по уровню Подготовку В., к-рая продолжается всего неск. секунд, можно повторять в ходе работы, устраняя каждый раз влияние текущих изменений внеш. воздействий. Такая подготовка В., наряду с повышением быстродействия и точности измерений, способствует снижению требований к условиям применения В (напр., диапазон рабочих т-р в лучших моделях расширен до 10–40 °С).

Электронные В. с микропроцессорными и вычислит. блоками обладают большей, чем мех. В., устойчивостью к колебаниям основания. Микропроцессорное устройство многократно измеряет ток в катушке силовозбудителя и вычисляет осредненное значение массы, практически свободное от помех, вызываемых малыми колебаниями основания, а при больших колебаниях вырабатывает предупредительный сигнал. Оптим. время осреднения (обычно 1–2 с) устанавливается лаборантом, а на лучших моделях рассчитывается и задается автоматически. В результате продолжительность взвешивания в ДНОП, равном, как правило, $M_{макс}$, на электронных аналит. и микроаналит. В. не превышает 3–5 с, а на общелабораторных 1–3 с.

Все электронные В. имеют аналоговый и цифровой выход со стандартными сигналами, что позволяет подключать их без спец. согласующих блоков (интерфейсов) к вычислительным и цифропечатающим устройствам, дисплеям, графопостроителям, контроллерам, служащим для автоматич. программного управления В. В память микропроцессорного блока, встроенного в В., заложены постоянные программы: подготовки к работе, проверки на функционирование, компенсации тарной нагрузки в ДНОП, диагностики причин отказов. Помимо этого, к В. может быть подключен блок программного управления и обработки данных с банком типовых программ (напр., для приготовления р-ров заданных состава и суммарной массы, определения плотности и влажности образцов). Предусматривается также возможность быстрой установки на электронных В. камер для спец. исследований, подвески через отверстия в днище корпуса грузоприемных чашек в В. с их верх. расположением и т. п.

Мало изменились конструктивно и продолжают применяться для ультрамикроанализа крутильные В, а для предварит взвешивания малых кол-в образцов, технических и производственных анализов – торзионные ультрамикровесы.

В крутильноравноплечных ультрамикровесах (рис. 5) коромысло подвешено на горизонтальной кварцевой или металлич нити-растяжке, к-рая натянута между двумя поворотными втулками и служит одновременно осью коромысла и упругим измерит. элементом. При определении массы или изменения ее значений в пределах ДНОП уравновешивающий момент создается закручиванием упругой нити, а показания В считываются с лимбов, связанных с передней рукояткой. Для взвешивания тел,

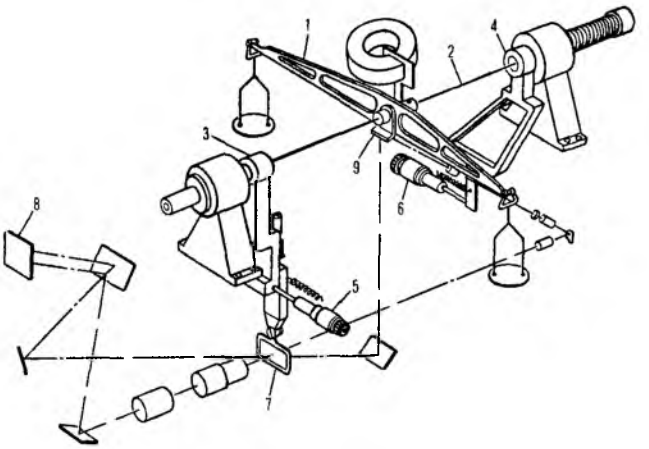


Рис 5 Крутильноравноплечные лаб весы *1* – коромысло, *2* – нить-растяжка, *3 4* – втулки, *5, 6* – рукоятки, *7* – проекц шкала, *8* – экран, *9* зеркало

масса к-рых превышает ДНОП, используют миллиграммовые гири.

Торзионные ультрамикровесы отличаются от крутильных тем, что коромысло закреплено на оси, опирающейся на прецизионные подшипники, а упругим измерит. элементом служит спиральная пружина. Эти В. выпускаются с $M_{макс}$, равным 20, 200 и 1000 мг, и имеют цену деления соотв. 0,05, 0,2 и 1 мг; погрешность определения массы и σ не превышают цены деления.

Технологические весы. Служат составной частью оборудования разл. химико-технол. линий. Различают В., общего назначения (платформенные, циферблатные, вагонные, автомобильные), специальные – дискретного (порционные В) и непрерывного (конвейерные В) действия; электронные весовые устройства; дозирующие устройства (см *Дозаторы*) Кроме того, в кач-ве технол. В. используют иногда лаб. В, напр. общелабораторные с верх. расположением грузоприемной площадки.

Порционные весы подразделяют на бестарные, расфасовочные и упаковочные Бестарные В (рис. 6) имеют обычно сдвоенное равноплечное коромысло, между параллельными частями к-рого подвешены на одном конце грузоприемный ковш, на другом – площадка для гирь. Жидкости поступают в ковш по трубопроводам; опорожнение ковша производится его опрокидыванием или через донный клапан. Сыпучие материалы подаются в ковш гравитационными, ленточными и др. питателями, к-рые имеют управляемые заслонки или задвижки для обеспечения соответствующего режима и полного прекращения подачи материала в ковш. Питатели включаются и выключаются автоматически. Включение их осуществляется, когда под действием момента силы тяжести гирь пустой ковш подни-

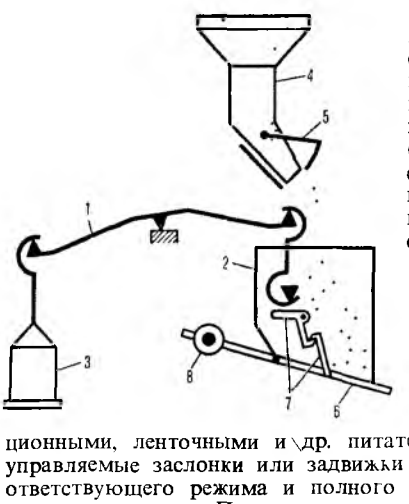


Рис 6 Автоматич порционные весы *1* сдвоенное коромысло *2* ковш, *3* гиредержатель, *4* – гравитац питатель *5* – заслонка, *6* ино *7* запорный механизм *8* – противовес

мается в верх. положение, либо по команде системы управления химико-технол. линией при использовании В. для расфасовки и упаковки материала. По мере заполнения ковша коромысло приближается к горизонтальному положению, при достижении к-рого питатель отключается и поступление материала в ковш прекращается.

Для повышения точности взвешивания и обеспечения одновременно режима высокой производительности большинство порционных В. оборудуют двухрежимными питателями. При приближении коромысла вплотную к горизонтальному положению питатель автоматически переключается на режим досыпки материала. При этом погрешность взвешивания снижается из-за уменьшения динамич. воздействия на В. струи материала. Управление В., в т. ч. открывание дна или наклон ковша для его опорожнения, осуществляется рычажной системой, приводимой в действие моментом силы тяжести материала в ковше либо электромех. системой, к-рая включает дискретные или аналоговые датчики положения коромысла и исполнительные (обычно электропневматические) механизмы.

В химико-технол. линиях с программным управлением при необходимости частого изменения массы отвесов используют порционные В. с грузоприемным ковшом, подвешенным на системе рычагов, связанных с уравновешивающим квадрантным устройством, снабженным датчиками, к-рые взаимод. со стрелкой. Все шире применяют также В. с уравновешивающим устройством в виде спец. силоизмерителей (см. ниже). Масса порций материала на В. с дискретными датчиками задается их перестановкой, а на В. с аналоговыми датчиками или силоизмерителями – с помощью электрич. задатчика массы. Команда на включение питателя подается, когда стрелка В. находится на нулевой отметке, а команды на изменение режима и прекращение подачи материала – при прохождении стрелки мимо дискретных датчиков. На В. с аналоговым датчиком положения стрелки и на В. с силоизмерителями эти команды вырабатываются при равенстве выходных сигналов датчиков и задатчика.

При работе на В. для отвешивания сыпучих материалов в тару, напр. в мешки, последние закрепляются захватом на коромысле и служат ковшом «разового применения», в к-рый материал отвешивается так же, как в обычный ковш. Коробки или тару для жидкостей устанавливают на грузоприемной платформе электронных В. (напр., по типу общелабораторных) или на платформе циферблатных В. с соответствующим $M_{макс}$. Последний для порционных В. составляет от долей грамма (напр., на технол. линиях для изготовления лек. препаратов в виде таблеток) до неск. тонн при производительности соотв. от десятков отвесов до одного отвеса в 1 мин; относит. погрешность 0,1–2,0%.

Порционные В. для взвешивания крупнокусковых материалов оборудованы спец. измерителем со счетчиком «перевесов», подсчитывающим их суммарную массу.

Конвейерные (ленточные) весы применяют гл. обр. для суммарного учета массовых сыпучих материалов (напр., колчедана), а также при загрузке такими материалами железнодорожных вагонов, автомашин и судов-сухогрузов. В., встроенные в ленточный транспортер (рис. 7), имеют чувствительную систему в виде рамы, на к-рой смонтированы роликоопоры для ленты транспортера. Нагрузка на уравновешивающее устройство определяется с помощью силоизмерителя в осн. с электрич. выходным сигналом, пропорциональным мгновенному значению погонной нагрузки на ленту (т. е. силе тяжести, создаваемой материалом на участке ленты, воздействующей на раму В., отнесенной к длине этого участка). Сигнал подается на вход электронного блока, к к-рому подсоединен также тахометр, приводимый во вращение лентой транспортера. В блоке смонтирована схема умножения сигналов уравновешивающего устройства и тахометра, выходной сигнал к-рой пропорционален массовому расходу, т. е. производительности транспортера. Сигнал поступает на стрелочный указатель производительности и далее на счетчик, показывающий кол-во материала, прошедшего через транспортер за определенное время. Эта информация м. б., кроме того, введена в ЭВМ или цифропечатающее устройство.

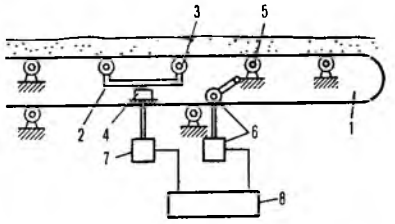


Рис. 7. Электромех. конвейерные весы: *1* – ленточный транспортер; *2* – рама грузоприемного устройства; *3*, *5* – роликоопоры; *4* – тензорезисторный силоизмеритель; *6* – датчик тахометра; *7* – усилитель; *8* – электронный блок с цифровым индикатором.

Для равномерного распределения материала, напр. при загрузке вагонов, применяют устройство, в к-ром транспортер целиком смонтирован на В. (конвейерные В. с собственным транспортером). Производительность разл. конвейерных В. составляет от неск. килограммов до сотен тонн; относит. погрешность 0,5–2,0%.

Электронные весовые устройства (рис. 8), встраиваемые непосредственно в технол. оборудование, состоят из одного или неск. силоизмерителей (датчиков) и электронного блока. В тензорезисторных датчиках деформации упругого измерит. элемента преобразуются в электрич. сигнал при помощи тензорезисторов с металлич. (проволочной или фольговой) решеткой из спец. сплава или в виде полосок из полупроводникового материала. Тензорезисторы приклеены или приварены к упругим элементам так, что деформируются вместе с ними. При этом электрич. сопротивление тензорезисторов с металлич. решеткой изменяется на 2–3%, а полупроводниковых – на 100% и более. Предельные нагрузки составляют от долей килограмма до 100 т и более, относит. погрешность 0,02–1% от предельной нагрузки.

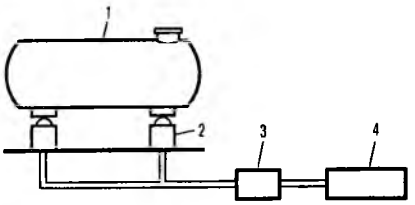


Рис. 8. Электронное весовое устройство: *1* – взвешиваемая емкость; *2* – силоизмерители; *3* – усилитель; *4* – электроный блок с цифровым индикатором.

Магнитоупругие (магнитострикционные) силоизмерители – трансформаторы с перекрещивающимися обмотками, проходящими через отверстия сердечника. Последний изготовлен из материала, магн. св-ва к-рого изменяются при воздействии мех. нагрузки, что вызывает изменение напряжения, наводимого во вторичной обмотке при питании первичной переменным напряжением от стабилизиров. источника. Предельные нагрузки находятся в пределах от десятков килограммов до неск. сотен тонн, относит. погрешность 0,5–2% от предельной нагрузки.

Вибрац. силоизмерители основаны на изменении собственной частоты колебаний упругого элемента струны или стержня при изменении приложенной к ним нагрузки. Для повышения точности определяется изменение собственной частоты рабочего элемента по отношению к контрольному, на к-рый воздействует неизменная нагрузка, напр. встроенная гиря. Виброструнные силоизмерит. элементы выпускают для предельных нагрузок от одного до неск. десятков килограммов, а вибростержневые – от неск. килограммов до десятков тонн; относит. погрешность 0,01–0,2% от предельной нагрузки.

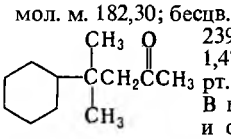
Силоизмерители встраивают в В. и технол. оборудование в кач-ве опор или подвесок, поддерживающих грузоприемное устройство. Для исключения погрешностей, вызываемых неосевым приложением нагрузки, перекосами и т. п., используют т. наз. узлы встройки (привязки), обеспечивающие самоустановку силоизмерителей вдоль линии действия сил. Электронный блок суммирует сигналы си-

лоизмерителей (когда грузоприемное устройство имеет неск. опор), вводит поправки на влияние окружающей среды, при необходимости преобразования сигналов в управляющие команды сравнивает измеряемую нагрузку с заданной. Помимо вывода информации на отсчетное устройство предусматривается, как правило, возможность подсоединения электронного блока к внеш. устройствам представления и регистрации информации и к ЭВМ.

Лит см при ст *Взвешивание* *С С Щедровицкии Ю М Сергиенко*

ВЕТИВЕРИЛАЦЕТА́Т, вязкая желтоватая жидкость с тонким запахом цветов табака и розы; т. кип. 150–160 °С/10 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,971–0,994, n_D^{20} 1,5100–1,5170; раств. в этаноле, не раств. в воде. Осн компоненты – ацетаты би- и трициклич. сесквитерпеновых спиртов; содержит также сесквитерпеновые кетоны и углеводороды. Получают ацетилированием ветиверового масла (см. *Эфирные масла*) уксусным ангидридом с последующей ректификацией в вакууме. Используется в качестве душистого в-ва в парфюмерии. Т. всп. 55 °С. *Л А Хейфиц*

ВЕТИВЕРКЕТО́Н (4-метил-4-циклогексил-2-пентанон), мол. м. 182,30; бесцв. жидкость с древесным запахом, т кип



239–240 °С/750 мм рт. ст; d_4^{20} 0,9441, n_D^{20} 1,475–1,480; давление пара $2{,}6 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.; раств. в этаноле, не раств. в воде. В пром-сти получают, исходя из бензола и окиси мезитила по схеме:

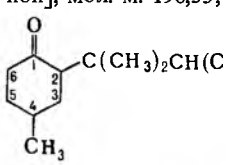
$$C_6H_6 + (CH_3)_2C{=}CHCOCH_3 \xrightarrow{AlCl_3}$$

$$\rightarrow (CH_3)_2C(C_6H_5)CH_2COCH_3 \xrightarrow{[H]}$$

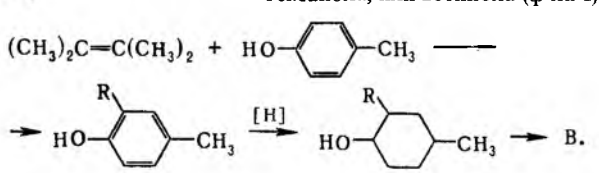
$$\rightarrow (CH_3)_2C(C_6H_{11})CH_2CHOHCH_3 \xrightarrow{[O]} \text{В.}$$

Применяют как душистое в-во в парфюмерии. *Л А Хейфиц*

ВЕТИНО́Н [2-(1,1,2-триметилпропил)-4-метилциклогексанон], мол. м. 196,33; бесцв. жидкость с древесным запахом.



В пром-сти получают алкилированием *п*-крезола тетраметилэтиленом с послед. гидрированием 2-изогексил-4-метилфенола и дегидрированием 2-(1,1,2-триметилпропил)-4-метилциклогексанола, или ветинола (ф-ла I):



I

R = $-C(CH_3)_2CH(CH_3)_2$

СВОЙСТВА ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ГРУППЫ ВЕТИНОНА

Показатель	Ветинон	Ирилон	Ветинил-ацетат	Ветинил-пропионат
Т пл, °С	—	38,5–39,5	—	—
Т кип, °С/мм рт ст	102–103/5	123–125/5	130–133/10	108–112/2
d_4^{20}	0,913	0,9200	0,9387	0,9315
n_D^{20}	1,4680–1,4690	1,4640–1,4670	1,4620–1,4650	1,4635
Т всп, °С	92	—	116	—
Т воспл, °С	112	—	131	—
Т самовоспл, °С	281	—	260	—
КПВ, %	0,6(нижний)	—	0,21–0,65	—
Давление пара, Па	1,79	0,66	0,82	0,23

По такой же схеме, но исходя из *о*-крезола, синтезируют 2-метил-4-(1,1,2-триметилпропил)циклогексанон, или ирилон,– бесцв. жидкость с мускусным запахом. При ацетилировании (I) уксусным или пропионовым ангидридом получают соотв. ветинилацетат (мол м 240,37) и ветинилпропионат (мол м. 254,40) – бесцв. жидкости с древесным запахом Все названные соединения раств. в этаноле и не раств. в воде (другие физ. св-ва приведены в табл.). Используют их как душистые в-ва в парфюмерии *Л А Хейфиц*

ВЕЩЕ́СТВЕННЫЙ АНА́ЛИЗ, см. *Фазовый анализ.*

ВЕЩЕСТВО, вид материи, к-рая обладает массой покоя. Состоит из элементарных частиц: электронов, протонов, нейтронов, мезонов и др. Химия изучает гл. обр. В., организованное в атомы, молекулы, ионы и радикалы. Такие В. принято подразделять на простые и сложные (хим. соединения).

Простые В. образованы атомами одного хим. элемента и поэтому являются формой его существования в своб. состоянии, напр сера, железо, озон, алмаз, азот. Сложные В. образованы разными элементами и могут иметь состав постоянный (стехиометрич. соединения, или дальтониды) или меняющийся в нек-рых пределах (нестехиометрические соединения, или бертоллиды). В. превращаются друг в друга в процессе *реакций химических*, однако таким образом одно простое В. невозможно превратить в другое, образованное из атомов иного элемента.

Лит Эрден-Груз Т, Основы строения материи, пер с нем, М, 1976, Кузнецов В И, Диалектика развития химии, М, 1973

Б Д Степин, С И Дракин

ВЗВЕ́ШИВАНИЕ, определение массы тел (объектов В.) с помощью весов. Различают дискретное В., когда массу каждого тела измеряют отдельно с использованием к.-л. типа *весов*, и непрерывное В., когда определяют суммарную массу материала при транспортировке его, напр., ленточным транспортером

Массу объекта В. определяют сравнением его силы тяжести с силой тяжести мер массы – гирь. При В на обычных гирных весах такое сопоставление осуществляется непосредственно в момент В. При В. на гирных весах с отсчетными шкалами (напр., равноплечных с трехпризменным коромыслом или двухпризменных лаб. весах, циферблатных весах общего назначения), а также на квадрантных, пружинных и электронных весах массы объекта и гирь сравнивают косвенно по отсчетному устройству. Последнее градуируют с помощью образцовых гирь в единицах массы при изготовлении, юстировке (наладке) или ремонте весов.

Гири характеризуются номинальной массой (обычно от 1 мг до 20 кг) и допускаемыми погрешностями, т.е. допускаемыми отклонениями действит. значения массы от номинального (см. табл.). Гири подразделяют на эталонные, образцовые (для поверочных операций), рабочие и специальные (напр., встроенные в весы). Рабочие гири выпускают пяти классов точности: 1-й – для микрохим. и хим. анализов и других В. высшей точности; 2-й – для аналогичных работ высокой точности; 3-й – для техн. анализов повыш. точности и В. драгоценных металлов и камней; 4-й – для обычных техн. анализов; 5-й – для В. при производственных, хозяйственных и торговых операциях. Весы и накладные гири для них должны иметь одинаковый класс точности; встроенные гири должны быть подогнаны по массе так, чтобы их суммарная погрешность в любой комбинации не превышала погрешность, допускаемую для весов соответствующего класса точности. Гири изготавливают в виде отдельных мер (поштучно) или наборов (разновесов) разл. массы – миллиграммовых, граммовых, килограммовых. Наборы содержат гири, образующие обычно ряд, кратный 1,2,2 и 5 (напр., 1; 2; 2; 5; 10; 20; 20 и 50), реже – ряд, кратный 1,1,1,2 и 5. Наборы гирь 1-го и 2-го классов точности при поверке снабжают свидетельствами с указанием погрешности каждой гири Гири разных классов точности изготавливают из разл. материалов (напр, из нержавеющей немагнитной или углеродистой стали, алюминия). Для устранения погрешностей при В. гири подгоняют

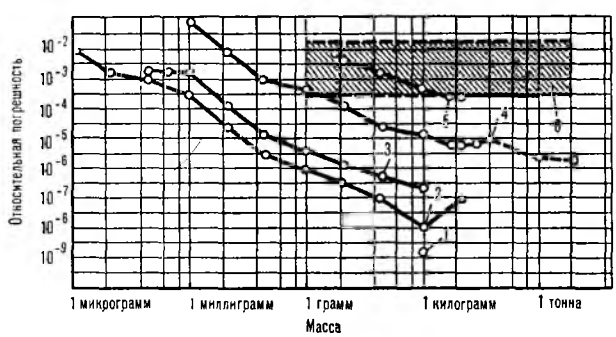
ДОПУСКАЕМЫЕ ОТКЛОНЕНИЯ МАСС ГИРЬ* (± МГ)

Номинальное значение массы	Класс точности гирь			
	1	2	3	4
Миллиграммовые гири				
1	0,006			—
2		0,020	0,06	—
3	0,008			0,20
10	0,010	0,025	0,08	0,25
20	0,012	0,03	0,10	0,3
50	0,015	0,04	0,12	0,4
100	0,020	0,05	0,15	0,5
200	0,025	0,06	0,20	0,6
500		0,08	0,25	0,8
Граммовые гири				
1	0,030	0,10	0,3	1,0
2	0,040	0,12	0,4	1,2
5	0,050	0,15	0,5	1,5
10	0,060	0,20	0,6	2,0
20	0,080	0,25	0,8	2,5
50	0,10	0,30	1,0	3,0
100	0,15	0,5	1,5	5
200	0,30	1,0	3,0	10
500	0,75	2,5	7,5	25
Килограммовые гири				
1	1,5	5	15	50
2	—	10	30	100
5	—	25	75	250
10	—	50	150	500
20	—	100	300	1000

* Для гирь, находящихся в употреблении, допускаемые отклонения увеличиваются в 2 раза.

по массе в организациях, осуществляющих их ремонт и поверку.

Точность и методы взвешивания. Точность В. характеризуется абсолютной и относительной погрешностями и определяется метрологич. показателями весов, условиями их применения, методами В. и полнотой учета влияния разл. источников погрешностей. Наименьшая относит. погрешность $(1-2)\cdot 10^{-9}$ достигнута при сличении платиново-иридиевых килограммовых эталонов массы (см. рис.).



Точность (относит. погрешность) измерения массы в диапазоне иагрузок совр. весов: *1* – сличение эталонов массы; *2* – метрологич. исследования; *3* – анализы высшей точности; *4* – техн. анализы повыш. точности, определение массы драгоценных металлов и камней; *5* – измерение массы при торговых и учетных операциях; *6* – определение массы на технол. линиях (заштрихованная область); шкала массы – логарифмическая.

При В. на весах общего назначения, технол., а также общелаб. весах обычной точности применяют только метод простого В. Согласно ему, массу объекта В. принимают равной массе уравновешивающих его гирь, показаниям по отсчетному устройству весов или алгебраич. сумме масс уравновешивающих гирь и показаний по отсчетному устройству. Погрешности гирь, инструментальные погрешности весов, а также влияние окружающей среды и др. не учитываются.

Неодинаковая точность при простом В. на весах разл. типов объясняется тем, что в них присутствуют разные источники инструментальной погрешности. Напр., при В. на двухпризменных весах отсутствует погрешность от неравноплечности коромысла (объект и гири находятся на одном плече), играющая важную роль в простых равноплечных весах с трехпризменным коромыслом. Наиб. высокая точность достигается, если изменение массы объекта В. или разность масс двух сравниваемых тел не превышает пределов измерений по отсчетному устройству весов, т. к. при этом исключаются мн. источники погрешностей В. (напр., погрешиость гирь). При таком разностном В. (относит. метод) относит. погрешность приблизительно в 10 раз меньше, чем при простом В. на аналогичных весах. Поэтому разностное В. наиб. широко распространено в практике хим. анализа. Совершенствование весов аналит. группы (увеличение диапазона непосредственного отсчета показаний весов), и особенио создание электронных весов высших классов точности, способствовали дальнейшему расширению области применения разностного В. Его относит. погрешность при работе на гирных аналит. весах 1–10% от верх. предела показаний по отсчетной шкале, на электрониых весах 0,1–0,5%.

При работе на гирных весах аналит. группы, широко используемых для хим. анализов высокой точности (напр., при полумикроанализе с погрешностью не более 0,01–0,02 мг), метод простого В. не приводит к удовлетворит. результатам. Поэтому для исключения систематич. погрешностей применяют более трудоемкие и требующие бо́льших затрат времени методы точного В. При этом относит. погрешность уменьшается приблизительно в 2 раза, а при использовании лучших моделей электронных весов погрешности В. не превышают погрешностей, достигнутых при метрологических исследованиях (см. рис., кривая *2*).

Метод двойного В. (метод Гаусса) состоит в повторном прямом В. после перестановки объекта и гирь с одной чашки весов на другую. Масса объекта $M = \sqrt{M_1 M_2}$, где M_1 и M_2 – результаты двух прямых В. Учитывая, что $M_1 - M_2 \to 0$, принимают $M = 1/2(M_1 + M_2)$. Методы замещения – В. на одном плече (метод Борда) и компенсационный, или иулевой (метод Менделеева). По методу Борда объект В. после уравновешивания его тарным грузом (напр., гирями более низкого класса точности) снимают с весов и на чашку помещают столько гирь соответствующего класса, чтобы привести весы в исходное положение равновесия. Массу объекта В. определяют как алгебраич. сумму масс гирь и показаний по шкале весов.

Самый распространенный метод точного В. – метод Менделеева: на одну чашку весов помещают гири в кол-ве, отвечающем наиб. пределу В., а на другую – тарный груз, уравновешивающий гири. Объект В. помещают на чашку с гирями, сиимая при этом столько гирь, чтобы весы пришли в исходное положение. Массу объекта находят как сумму масс сиятых гирь и показаний по шкале весов. Этот метод реализован в двухпризменных весах.

Выбор метода точного В. определяется конструкцией весов и условиями В. При особо точных В. (напр., объектов массой $1-10^3$ мкг при ультрамикроанализе) используют не только методы точного измерения массы, но и принимают во внимание погрешности гирь и шкал весов, а также воздействие внеш. условий (аэростатич. и др. сил, атм. давления и т. п.). Погрешиости, виосимые накладными гирями 1-го и 2-го классов точности, исключаются при точном В. внесением поправок, указанных в свидетельствах на наборы гирь. Погрешность В. из-за влияния аэростатич. сил возникает при неравенстве объемов объекта В. и гирь. Согласно закону Архимеда, эту погрешность можно найти по ф-ле: $\Delta = d_в(1/d_г - 1/d_т)$, где $d_в$, $d_г$ и $d_т$ – плотность соотв. воздуха, гирь (принятая при поверке) и объекта В. Напр., при разностном В. погрешность может возникнуть вследствие изменения $d_в$ за время между первым и вторым В. Для исключения упомянутой погрешности вводят поправки (что особенно необходимо, если $d_т$ и $d_г$ значительно различаются), которые обычно находят из спец. таблиц или графиков.

При В. на микроаналит. весах с рейтерными шкалами рейтер должен всегда находиться в рабочем положении.

Погрешности шкал возникают из-за погрешностей самого рейтера, неправильного нанесения или плохой обработки зарубок шкалы и вследствие неправильной посадки рейтера на коромысло. Для исключения погрешиости отсчетной шкалы весов, т.е. разности между номинальным и действительным значениями цены деления, шкалу следует периодически контролировать без нагрузки, при нагрузках, равных наиб. пределу В. и 0,1 его значения, используя тщательно повереиные гири. Малые изменеиия цены деления м.б. устранены регулятором положения центра тяжести коромысла; при больших изменеииях требуется юстировка весов. При исключении осн. источников систематич. погрешности методами разностного или точного В. вычисляют приближенную оценку s стандартного отклонения по результатам двух и более В. и определяют поправку к их среднему арифметич. зиачению.

Погрешиости, обусловленные электростатич. силами, могут значительио исказить результаты В., особенно при употреблеиии сосудов из стекла с высоким содержанием Si и при иизкой относит. влажности воздуха. Это влияние исключается ионизацией воздуха в витрииах весов с помощью спец. источников излучений (при всех лаб. работах, кроме микро- и ультрамикроанализов).

Традиционные гирные весы аналит. группы (прежде всего микро- и ультрамикровесы), а также общелаб. весы повыш. точности весьма чувствительны к колебаниям и градиентам т-ры, воздушным потокам, вибрациям и т.п. Поэтому гири и объекты В. должны иметь т-ру, возможно более близкую к т-ре в витрине весов, для чего выдерживаются в ней перед измерениями. В витринах весов не рекомендуется размещать поглотители влагн. Помещения для точного В. на всех весах указанных типов должны освещаться люминесцентными лампами или спец. светильниками с теплоотводом, а также термостатироваться и оборудоваться кондиционерами (обычно т-ра 20 °С при суточных колебаниях ее не более $\pm$ у 2 °С; электроиные В. могут эксплуатироваться при более значит. перепадах т-р).

Лит.: Рудо Н.М., Лабораторные весы и точное взвешивание, М., 1963; Смириова Н. А., Едииицы измерения массы и веса в международной системе едииниц, М., 1966; Феоктистов В. Г., Лабораторные весы, М., 1979; Измерение массы, объема и плотиости, М., 1982. *С. С. Щедровицкий.*

ВЗРЫВ, выделение большого кол-ва энергии в ограниченном объеме в-ва за короткий промежуток времени. Различаются В. двух типов. К первому типу относят В., обусловленные высвобождением хим. или ядерной энергии в-ва, напр. взрывы хим. взрывчатых веществ, смесей газов, пыли и (или) паров, а также ядерные и термоядерные В. При В. второго типа выделяется энергия, полученная в-вом от внеш. источника. Примеры подобных В.– мощный электрич. разряд в среде (в природе – молния во время грозы); испарение металлич. проводника под действием тока большой силы; В. при воздействии на в-во нек-рых излучений большой плотности энергии, иапр. сфокусированного лазерного излучения; внезапное разрушение оболочки со сжатым газом.

В. первого типа могут осуществляться цепным или тепловым путем. Цепной В. происходит в условиях, когда в системе возникают в больших концентрациях активные частицы (атомы и радикалы в хим. системах, нейтроны – в ядерных), способные вызвать разветвленную цепь превращений неактивных молекул или ядер (см. *Цепные реакции*). В действительности не все активные частицы вызывают р-цию, часть их выходит за пределы объема в-ва. Т.к. число уходящих из объема активных частиц пропорционально пов-сти, для цепного В. существует т. наз. критич. масса, при к-рой число вновь образующихся активных частиц еще превышает число уходящих. Возникновению цепного В. способствует сжатие в-ва, т.к. при этом уменьшается пов-сть. Обычно цепной В. газовых смесей реализуют быстрым увеличеиием критич. массы при увеличении объема сосуда или повышением давления смеси, а В. ядерных материалов – быстрым соединением неск. масс, каждая из к-рых меньше критической, в одну массу, бо́льшую критической.

Тепловой В. возникает в условиях, когда выделение тепла в результате хим. р-ции в заданном объеме в-ва превышает кол-во тепла, отводимого через внеш. пов-сть, ограничивающую этот объем, в окружающую среду посредством теплопроводности. Это приводит к саморазогреву в-ва вплоть до его самовоспламенения и взрыва (см. *Воспламенение*, *Горение*).

При В. любого типа происходит резкое возрастание давлеиия в-ва, окружающая очаг взрыва среда испытывает сильное сжатие и приходит в движение, к-рое передается от слоя к слою,– возникает взрывная волна. Скачкообразное изменение состояиия в-ва (давления, плотности, скорости движения) на фронте взрывной волны, распространяющееся со скоростью, превышающей скорость звука в среде, представляет собой ударную волиу. Законы сохранения массы и импульса связывают скорость фронта волны, скорость движения в-ва за фронтом, сжимаемость и давление в-ва. Поэтому, чтобы определить все мех. параметры взрывной волны, достаточно измерить экспериментально какие-либо два из них (обычно скорости фронта и движения в-ва за фронтом). Для взрывных волн с давлением на фронте, не превышающем неск. ГПа, существуют методы прямого определения давления и сжимаемости. Разработаны также методы определения немех. параметров волны – т-ры, электрич. проводимости в-ва за фронтом и т.п.

Разрушительное воздействие В. на окружающие объекты обусловлено взрывной волной. Давление в-ва на фронте волны по мере ее удалеиия от места В. падает; расстояние, иа к-ром взрывные волиы оказывают одинаковое воздействие, увеличивается пропорционально кубич. корию из кол-ва энергии, выделяющейся при В.

В. используют в стр-ве, горном деле, металлообработке. В научных исследоваиияx В. применяют для изучения св-в в-в в широкой области параметров состояния – от разреженных газов до жидкостей и твердых тел. При этом достигают таких параметров, к-рые недоступны при др. методах воздействия, напр. давления порядка тысяч ГПа. Вследствие огромных скоростей нагружения при этом может возникать неравновесное состояние в-ва с образованием возбужденных состояний молекул. Особенно значительные эффекты наблюдаются в зоне ударного скачка, ширина к-рой ~ 10 нм, поскольку время воздействия на в-во ударного скачка составляет 10^{-12}–10^{-13} с, что соответствует временам внутримолекулярных колебаний. Под действием удариого скачка сначала резко увеличивается эиергия поступат. движения молекул, к-рая затем распределяется по внутренним степеням свободы. В результате происходит разрыв хим. связей, соответствующих максимальным частотам колебаний, и оказываются возможными взаимодействия, к-рые другими способами реализовать трудно или вовсе невозможно. В частности, происходят хим. р-ции с образованием продуктов, специфичных только для этого типа воздействия на в-во. Так, нек-рые аром. соед. в сравнительно слабых ударных волнах, когда давление не превышает 1,5 ГПа, а т-ра 200 °С, претерпевают частичное разложение с разрушением бензольного кольца, тогда как в статич. условиях бензольное кольцо сохраияется при таких же давлениях и гораздо более высоких т-рах.

Под воздействием ударных волн, образующихся при В., наблюдается полимеризация с большими скоростями, за времена порядка 10^{-6} с, причем в отсутствие катализаторов. Активные частицы, ведущие процесс, образуются в результате деструкции части молекул мономера в зоне ударного скачка. Так, при обычной полимеризации триоксана мол. масса образующегося полимера не превышает 150 тыс., тогда как при В. получают полимеры с мол. массой до 1,3 млн. Твердые хрупкие материалы дробятся под действием ударных волн до частиц размером в несколько мкм с большим числом кристаллич. дефектов и, следовательно, более высокой реакционной способностью и спекаемостью (при дроблении в мельницах число дефектов в частицах, как правило, уменьшается). Пром. значение при-

обрело использование В. для синтеза сверхтвердых материалов (напр., алмазов, NiB), создания новых композиционных материалов, получаемых свариванием металлов, прессованием и др., обработки традиционных материалов (напр., сталей) с целью существенного улучшения их эксплуатационных св-в (твердости, износостойкости)

Лит Семенов Н Н, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, 2 изд, М, 1958, Докучаев М М, Родионов В Н, Ромашов А Н, Взрыв на выброс, М, 1963, Действие излучения большой мощности на металлы, М, 1970, Физика взрыва, 2 изд, М, 1975, Кудинов В М, Коротеев А Я, Сварка взрывом в металлургии, М, 1978, Дерибас А А, Физика упрочнения и сварки взрывом, 2 изд, Новосиб, 1980

А Н Дремин

ВЗРЫВООПА́СНОСТЬ, совокупность факторов, обусловливающих возможность образования взрывоопасной среды (ВС) в объеме, превышающем 5% своб. объема помещения, и ее воспламенения. Такими факторами служат горючее в-во, окислитель и источник воспламенения. Понятие В. относится к объектам, в к-рых возможны образование газо-, паро- или пылевоздушной ВС и взрыв, приводящие к их разрушению.

Расчетные характеристики. Максимальный объем ВС (в $м^3$) для помещений, в к-рых в результате аварии возможно накопление горючих газов, находят по ф-ле:

$$V_{вс}^{г} = 1{,}5G_г z/[c(k\tau_в + 1)],$$

где c – нижний концентрационный предел воспламенения, $г/м^3$; $G_г$ – масса горючих газов, к-рые могут попасть в помещение при продолжительности истечения газов до 15 мин, г; k – кратность воздухообмена аварийной вентиляции; $\tau_в$ – время действия вентиляции, ч; z – коэф, учитывающий объемную долю газа в образовании ВС (принимается равным 0,5–0,7).

Для оценки В. помещений, в к-рых ВС создается при испарении аварийно излившихся горючих жидкостей, определяют время достижения объема ВС, равного 5% объема помещения:

$$\tau_и = 0{,}18V_п c/ИpF\sqrt{M},$$

где $V_п$ – своб. объем помещения, $м^3$; $И$ – коэф., учитывающий влияние на испарение скорости и т-ры воздушного потока; p – давление насыщ. паров жидкости при заданной т-ре, мм рт. ст.; M – мол. масса жидкости; F – пов-сть разлившейся жидкости, $м^2$. Если $\tau_и < 1$ ч, помещение взрывоопасно.

Для помещений, в к-рых возможно образование пылевоздушной смеси, объем ВС вычисляют по ф-ле для $V_{вс}^{г}$. Массу пыли, образующей газовзвесь, определяют по ф-ле:

$$G_п = \frac{G}{1+\beta_1\beta_2}\left[n\beta_1\beta_2 + \frac{1-(1-K_у)^n}{K_у}\right]K_г + (G_{макс} + G'\tau_0')K_п,$$

где G – масса пыли, оседающей в помещении за межуборочный период, г; β_1, β_2 – коэф., характеризующие соотв. интенсивность пылеосаждения и пов-сть труднодоступных мест; n – число циклов поступления пыли; $K_у$ – коэф. эффективности пылеуборки, составляющий 0,6–0,9; $K_г$ – коэф, характеризующий содержание горючей пыли в отложениях; $G_{макс}$ – макс. масса пыли, выбрасываемой из аппарата при аварии, г; G' – масса пыли, поступающей до отключения аппарата, г; τ_0' – время, прошедшее до момента отключения аппарата (до 15 мин); $K_п$ – коэф., характеризующий содержание пыли в газовзвеси (в зависимости от плотности пыли от 0,1 до 0,5).

Наиб. объективно и универсально оценка допустимого объема ВС, основанная на расчете фактич. взрывной нагрузки при сгорании ВС, м. б. произведена по ф-ле:

$$G_{мин} \leqslant \frac{1{,}3V_п T_0}{Q_{сг} z}\left[\frac{P_0 + \Delta P_д}{P_0} + \frac{V_п^{2/3}K_и^2}{0{,}017U_и^2(\varepsilon+1)^2} - 1\right],$$

где G – миним. масса горючего в-ва, образующего ВС, кг; T_0 – начальная т-ра, °С; $Q_{сг}$ – теплота сгорания, кДж/кг; P_0 – начальное давление, кПа; $\Delta P_д$ – допустимый прирост давления (принимаемый равным 25 кПа); $K_и$ – уд. негерметичность помещения, $м^2/м^3$; $U_н$ – нормальная скорость распространения пламени при горении в-ва, м/с; ε – степень расширения в-ва при сгорании.

В соответствии с требованиями спец. стандарта к взрывоопасным относят объекты, в к-рых вероятность воздействия опасных факторов В (давление ударной волны, обрушение конструкций) на людей превышает 10^{-6} в год.

Устройства взрывозащиты. Взрывобезопасность обеспечивается предупреждением образования ВС, исключением источников зажигания и ослаблением действия взрыва. Предупредить образование ВС можно посредством устройств вентиляции или флегматизации. Последняя заключается в добавлении к окислит. среде в-в, благодаря к-рым она не способна поддерживать горение. Наиб. эффективны для флегматизации сильные ингибиторы горения – трифторбромметан, дифторхлорбромметан, дибромтетрафторэтан (соотв. хладоны 13В1, 12В1, 114В2). Контроль за созданием ВС осуществляется автоматич. газосигнализаторами. Для устранения источников зажигания во взрывоопасных объектах используют спец. взрывозащищенное электрооборудование.

Действие взрыва ослабляется с помощью предохранительных мембран, взрывных клапанов, легкосбрасываемых («вышибных») конструкций. Толщину мембраи (в м) находят по ф-ле:

$$\delta = 10^{-2}\, kp_д d,$$

где $p_д$ – допустимое давление, Па; d – диаметр мембраны, м; k – коэф, принимаемый равным 0,33–0,38 и 0,15–0,18 соотв. для алюминиевых и медных мембран. Необходимую пропускную способность клапанов (в кг/с) рассчитывают по ф-ле:

$$G_{кл} = 7{,}92p_в F\sqrt{M/T},$$

где $p_в$ – давление взрыва (принимаемое в зависимости от физ.-хим. св-в горючих в-в в 7–10 раз больше начального), МПа; F – рабочее сечение клапана, $м^2$; T – т-ра, К. Рабочее сечение клапана определяют по ф-ле:

$$F = 2{,}22\cdot 10^{-4} d_c h,$$

где d_c – диаметр седла клапана, м; h – высота подъема клапана, м.

Легкосбрасываемые конструкции устанавливают при недостаточной пов-сти остекления зданий.

Эффективное ср-во защиты от взрыва – огнепреградители, представляющие собой закрытые цилиндрич. сосуды, устанавливаемые на газопроводах. Они м. б. сухими, орошаемыми и с гидрозатвором. Наиб. применение нашли первые. Принцип их действия основаи на разделении потока горючих газов или паров на отдельные струйки, движущиеся по узким каналам. Это достигается тем, что в корпус огнепреградителя перпендикулярио оси движения газа засыпают слой насадки из гранулированных или металлокерамич. материалов (стеклянные и фарфоровые шарики, гравий, кольца Рашига и т.п.) либо вставляют стальные пластины или сетки с большим числом отверстий. Охлаждение и гашение пламеии в каналах обусловлено теплоотдачей от него к стенкам каналов и определяется гл. обр. их диаметром. Длина и материал стенок каналов существенно не влияют на пламягасящие св-ва огнепреградителей. Расчет их основан на взаимосвязи между нормальной скоростью распространения пламени, давлением и диаметром канала, определяемой ур-нием:

$$\mathrm{Pe} = C_p P U_н d/RT_0\lambda_0,$$

где Pe – критерий Пекле; C_p – теплоемкость продуктов сгорания, Дж/(моль·К); P – давление, Па; d – диаметр канала, м; R – газовая постоянная, Дж/(моль·К); T_0 – т-ра, К; λ_0 – теплопроводность горючей смеси, Дж/(м·с·К). При $\mathrm{Pe} < 65$ распространение пламени исключается.

Система подавления взрыва газовых смесей в техиол. аппаратах состоит из быстродействующего датчика обнаружения возникновения взрыва, сосуда с взрывоподави-

тельным в-вом (ингибитором горения), напр. хладоном, и быстродействующего устройства для подачи его в очаг взрыва. Последний подавляется в результате быстрого ингибирования хим. р-ций в пламени (см. *Огнетушащие составы*). При взрыве нек-рых орг. газовзвесей эффективным ср-вом подавления служит распыленная вода. В первые 40–60 мс развития взрыва давление еще не успевает опасно возрасти, и если за это время удается ингибировать процесс, разрушительных последствий его можно избежать.

Лит Розловский А И, Научные основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами, М, 1972, Монахов В Т, Методы исследования пожарной опасности веществ, 2 изд, М, 1979, с 422–23, Баратов А Н, «Ж Всес хим о-ва им Д И Менделеева», 1982, т 27, № 1, с 22–29

А Н Баратов

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА́ (ВВ), индивидуальные в-ва или смеси, способные под влиянием к.-л. внеш. воздействия (нагревание, удар, трение, взрыв другого ВВ и т.п.) к быстрой самораспространяющейся хим. р-ции с выделением большого кол-ва энергии и образованием газов (см. *Взрыв*). Р-ция, возникшая в ограниченном объеме в-ва, распространяется по ВВ благодаря передаче энергии по массе в-ва. Расстояние, на к-рое перемещается фронт р-ции в единицу времени, наз. скоростью взрывчатого превращения

Для ВВ характерны два режима хим. превращения – *детонация* и *горение*. При детонации р-ция распространяется очень быстро (1–10 км/с в зависимости от природы ВВ, св-в и размеров заряда) в результате передачи энергии посредством ударной волны. Материалы, находящиеся в контакте с зарядом детонирующего ВВ, сильно деформируются и дробятся (местное, или бризантное, действие взрыва), а образующиеся газообразные продукты при расширении перемещают их на значит. расстояние (фугасное действие). Бризантное действие зависит от плотности заряда и скорости детонации, фугасное действие определяется теплотой взрыва, объемом и составом выделившихся газообразных продуктов.

При горении распространение р-ции обеспечивается передачей энергии к непрореагировавшему в-ву в результате теплопроводности. Скорость горения (от десятых долей мм/с до десятков см/с) в значительно большей степени зависит от природы ВВ, чем скорость детонации. Небольшие добавки катализаторов, повышение начальных т-ры и давления увеличивают скорость горения.

Горение при определенных условиях может переходить в детонацию. По условиям этого перехода ВВ делят на *инициирующие взрывчатые вещества* (первичные ВВ), *бризантные взрывчатые вещества* (вторичные ВВ) и *пороха* (метательные ВВ). Инициирующие ВВ воспламеняются от слабого импульса и горят в десятки и даже сотни раз быстрее других, их горение легко переходит в детонацию при атмосферном давлении. Горение порохов не переходит в детонацию даже при давлениях в сотни МПа. Бризантные ВВ занимают промежут. положение между порохами и инициирующими ВВ. В соответствии с этим пороха применяют в режиме горения в ствольном оружии, в кач-ве твердого ракетного топлива; бризантные ВВ – в режиме детонации для пром. взрывных работ, снаряжения боеприпасов и др.; инициирующие – для возбуждения взрывчатого превращения других ВВ.

ВВ способны к самопроизвольному термич. разложению, к-рое со временем приводит к потере необходимых св-в. Способность сохранять эксплуатационные св-ва при переработке и хранении (хим. стойкость) – важная характеристика ВВ. Разложение ВВ при затрудненном теплоотводе может привести к саморазогреву и тепловому взрыву. ВВ опасны в обращении. Их взрывчатые превращения вызываются простыми воздействиями, чувствительность к к-рым всегда учитывается при работе с ВВ.

Важнейшие представители индивидуальных ВВ: из ароматич. нитросоединений – *тринитротолуол* (тротил, тол), *тринитрофенол*, *тринитроксилол* и др.; из нитраминов – *гексоген*, *октоген*, *тетрил*; из нитроэфиров – *нитроглицерин*, *целлюлозы нитраты*, пентаэритриттетранитрат (ТЭН); из солей неорг. к-т – *аммония нитрат*, *аммония перхлорат*, *свинца азид*. Большинство применяемых ВВ представляют собой смеси (смесевые ВВ), в кач-ве компонентов к-рых используют как взрывчатые, так и невзрывчатые соединения. В последнем случае смеси содержат в-ва, способные окисляться, или горючее (напр., порошкообразный металл, древесная мука), и окислитель (напр., NH_4ClO_4, NH_4NO_3, HNO_3, N_2O_4). Примеры бризантных смесевых ВВ: октоген или гексоген и тротил; *динамиты* – нитроглицерин, нитрогликоль или *диэтиленгликольдинитрат* и древесная мука; *аммониты* – NH_4NO_3 и нитросоединения; *динамоны* – NH_4NO_3 и древесная мука или др. орг. горючее; аммоналы – NH_4NO_3 с порошкообразным Al; игданиты – NH_4NO_3 и дизельное топливо; жидкие смеси конц. HNO_3 или N_2O_4 с горючим. Используются также смеси мощных индивидуальных ВВ с флегматизаторами (парафин и др. легкоплавкие в-ва), позволяющими улучшить технол. св-ва ВВ, снизить их чувствительность к внеш. воздействиям. В целях повышения безопасности применения бризантных ВВ в шахтах, опасных по пыли и газу, в их состав вводят пламегасители, или ингибиторы горения, обычно соли щелочных металлов (NaCl и др.). Такие смеси наз. *предохранительными взрывчатыми веществами* (антигризутными). Их разновидности – селективно-детонирующие ВВ, представляющие собой смеси NH_4Cl, $NaNO_3$ и нитроглицерина. Для эксплуатации зарядов при повышенных т-рах (напр., при разработке глубоких нефтяных скважин) применяют *термостойкие взрывчатые вещества*, напр. тринитробензол, октоген, диаминотринитробензол, гексанитростильбен.

Главное требование, предъявляемое к порохам, метательным ВВ, – надежная устойчивость горения в жестких условиях применения (быстро растущее давление до десятков и сотен МПа, большие динамич. перегрузки, перепады т-ры). Оно удовлетворяется введением в смеси связующего (полимера), благодаря к-рому получают монолитный высокопрочный нехрупкий заряд. В кач-ве метательных ВВ в ствольных системах используют пороха на основе нитрата целлюлозы: пироксилиновые и *баллиститы*. В ракетных системах в осн. применяют композиции, содержащие небольшое кол-во полимерного связующего, окислитель (гл. обр. NH_4ClO_4), горючее (Al), а иногда и мощные индивидуальные ВВ; используют также баллиститы.

Инициирующие ВВ – *гремучая ртуть* и азид свинца. В случае малочувствительных ВВ инициирующие устройства содержат также небольшой промежут. заряд бризантного ВВ. Для возбуждения горения порохов используют смеси гремучей ртути, *свинца тринитрорезорцината* или *тетразена* с добавками, повышающими чувствительность к мех. воздействию.

Ряд взрывчатых смесей на основе таких окислителей, как хроматы, дихроматы, хлораты, пероксиды, оксиды, нитраты металлов, в сочетании с горючими добавками применяют в пиротехнике (см. *Пиротехнические составы*).

Мировое произ-во ВВ неск. млн. т/год.

Первым ВВ, примененным человеком, был дымный порох, изобретенный в Китае в 7 в. В Европе он известен с 13 в.

Б С Светлов

ВИБРАЦИО́ННАЯ ТЕ́ХНИКА, используется в хим. технологии для осуществления и интенсификации производств. процессов, повышения кач-ва продукции. Ср-ва В. т. – аппараты, машины и др. устройства, исполнительные органы к-рых подвержены преднамеренной вибрации с частотой от 10 Гц до 10 кГц (кинематич., центробежный, электромагн., гидравлич. и др. вибровозбудители) или до 3 МГц (ультразвуковой, магнитострикционный и пьезоэлектрич. вибровозбудители).

Виброобработка одно- и многофазных сред обусловлена возможностью использования разл. физ. эффектов, к-рые возникают под действием вибрации. Осн. эффекты: уменьшение мех. сопротивления материалов при перемещении относительно вибрирующей пов-сти, диссипативные тепловыделения, создание определенных форм относительного движения фаз. Снижение внеш. трения позволяет транс-

портировать сыпучие и вязкие материалы, интенсифицировать их переработку. Благодаря диссипативным выделениям теплоты обеспечивается высокая однородность температурных полей, напр. при обработке полимерных материалов в экструдерах. При соответствующих видах движения одной фазы относительно другой в одних случаях частицы дисперсных систем (сыпучих материалов, паст, суспензий, эмульсий) направленно перемещаются, повышается насыпная плотность и облегчается регулярная укладка частиц материала (многокомпонентное дозирование) и т. д., в других – из-за лучшего дробления дисперсной фазы увеличивается пов-сть контакта фаз и ускоряется их перемешивание, в результате периодич. нарушения контактов частиц между собой материал разрыхляется и начинает усиленно циркулировать (виброкипение) и т. п. В ряде случаев разл. процессы под вибрационным воздействием происходят более эффективно при использовании ПАВ (напр., виброуплотнение сыпучего материала при введении в него добавок олеата Na).

Под воздействием вибрации перестраиваются и разрушаются структурные связи во многих аморфных материалах, напр. в полимерах, находящихся в вязкотекучем состоянии. При этом ускоряются мех. релаксация (тиксотропное снижение вязкости и упругости) и механодеструкция (частичное уменьшение мол. массы) макромолекул. В результате облегчается, напр., виброформование полимеров (сокращается время переработки, снижаются рабочее давление и расход энергии), повышается кач-во изделий. При наложении на стационарную деформацию сдвига низкочастотных колебаний возникает эффект т. наз. реологич. нелинейности – увеличивается скорость течения полимерного материала (напр., при вибропрессовании порошков) и т. д.

Аппараты и машины, реализующие вибрационное воздействие на материал, представляют собой, как правило, оригинальное оборудование, а в отдельных случаях – типовое, снабженное спец. устройствами, к-рые обеспечивают генерирование вибраций и передачу их исполнительным органам.

В конвейерах и питателях сыпучие и кусковые материалы по прямым лоткам перемещаются в горизонтальном (обычно до 50 м) и наклонном (угол подъема до 60°) направлениях, по винтовому лотку – в вертикальном (до 12 м). Перемещение материалов достигается сообщением лоткам вибраций, к-рые создаются возбудителями направленного действия (напр., дебалансным), и может совмещаться с сушкой, гранулированием, классификацией или др. технол. обработкой.

В вибрационных дробилках (инерционных конусных, ударно-вибрационных щековых и т. д.) степень помола горнохим. сырья и различных хим. продуктов в неск. раз больше, чем в обычных дробилках. В др. измельчителях (мельницах) используют кинематич. или дебалансные вибровозбудители, под воздействием к-рых мелющие тела (шары) ударом и истиранием измельчают материал от крупных кусков до частиц размером 1–5 мкм.

В грохотах (инерционных, эксцентриковых, электромагнитных) рабочие органы – сита либо решетки – жестко укреплены в подвижном коробе, к-рый смонтирован или подвешен на рессорах (пружинах). При сообщении ситам вибрации зерна или куски дисперсной среды не только перемещаются, но и хорошо перемешиваются, что позволяет эффективно разделять сыпучие и кусковые материалы.

В бункерах вибровозбудители устанавливают непосредственно на корпусах агрегатов так, чтобы частота, амплитуда и направление вибрации находились в определенном соотношении. Благодаря этому снижается коэф. внеш. трения, что позволяет устранять зависание и сводообразование материалов, ускоряет их истечение.

Установкой в смесителях спец. устройств, вибрирующих с большой частотой (валковые и литьевые машины, вальцевые прессы, экструдеры и др.), достигаются необходимая циркуляция сыпучего материала, интенсивность перемешивания и высокая однородность смесей. Высокоэффективны червячно-осциллирующие смесители – машины, в к-рых вращательное движение червяка совмещается с циклическим продольным возвратно-поступательным движением.

В центрифугах с осевой вибрацией ротора последняя накладывается на его вращательное движение, что обеспечивает требуемые скорость перемещения в роторе осадка, степень обезвоживания и облегчает его выгрузку. В центрифугах с крутильными колебаниями ротора ускоряется центробежная фильтрация и улучшается отделение твердых частиц от жидкости. В фильтрах суспензия подается под вибрирующую фильтровальную перегородку, расположенную горизонтально. При этом фильтрат проходит сквозь ее поры, напр. снизу вверх, а твердые частицы под воздействием вибрации отбрасываются от нее, не проникая в поры, и накапливаются под перегородкой, что облегчает съем осадка.

В вибрационных тепло- и массообменных аппаратах (гетерогенные реакторы, теплообменники, экстракторы, сушилки с кипящим слоем, абсорберы, кристаллизаторы и т. д.), в отличие от аппаратов в традиционном исполнении, применяют насадку, вибрирующую, как правило, в осевом направлении. Вибровозбудители (кинематич. или электромагнитный) обеспечивают вариацию параметров вибрации, что позволяет корректировать режим работы оборудования. Достоинства этих аппаратов: низкие уд. капиталовложения и эксплуатационные расходы, высокая производительность. Так, в экстракторах вибрационного действия по сравнению с обычными аппаратами металлоемкость уменьшается в 1,2–3,0 раза, расход энергии – в 1,5–3,0 раза.

Лит.: Басов Н. И., Любартович С. А., Любартович В. А., Виброформование полимеров, Л., 1979; Вибрационные массообменные аппараты, М., 1980; Вибрации в технике. Справочник, т. 4, под ред. Э. Э. Лавендела, М., 1981; Варсанофьев В. Д., Кольман-Иванов Э. Э., Вибрационная техника в химической промышленности, М., 1985.

Э. Э. Кольман-Иванов.

ВИКАСОЛ, см. *Витамин К.*

ВИ́ЛЬГЕРОДТА РЕА́КЦИЯ (р-ция Вильгеродта – Киндлера), превращение алкиларилкетонов в амиды карбоновых к-т при действии полисульфида аммония:

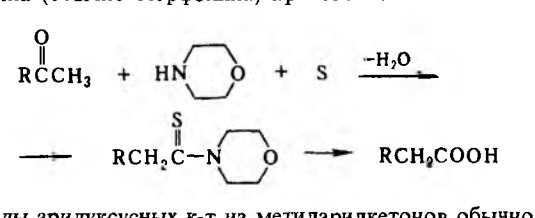
$$ArCO(CH_2)_nCH_3 \rightarrow Ar(CH_2)_{n+1}CONH_2$$

В. р. была распространена также на диалкилкетоны, альдегиды, тиокетоны, производные альдегидов и кетонов (оксимы, имины и т. п.), олефины, ацетилены, спирты, тиолы и др., напр.:

$$RCHO \rightarrow RCONH_2$$
$$RCH{=}CHCH_3 \rightarrow RCH_2CH_2CONH_2$$
$$R_2C(OH)CH_3 \rightarrow R_2CHCONH_2$$
$$ArCH_3 \rightarrow ArCONH_2$$

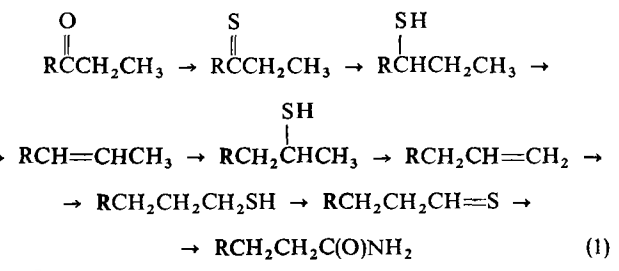
Обычно исходное соед. нагревают с водным р-ром желтого полисульфида аммония при ~ 200 °С под давлением. Добавление орг. р-рителя (напр., диоксана, пиридина) позволяет снизить т-ру р-ции до 150–160 °С. Амиды гидролизуют в соответствующие карбоновые к-ты.

Широко используют модификацию Киндлера – получение тиоамидов нагреванием исходного соед. со смесью S и амина (обычно морфолина) при 130–150 °С:

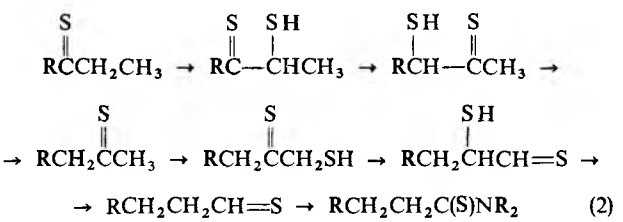


Выходы арилуксусных к-т из метиларилкетонов обычно составляют 50–80%; удлинение алифатич. цепи и использование чисто алифатич. кетонов, как правило, приводит к снижению выхода. Стирол и фенилацетилен образуют фенилацетамид с выходами соотв. 64 и 80%.

Механизм В. р. окончательно не установлен. Сохранение углеродного скелета доказано с помощью изотопной метки. Возможно, что перенос функц. группы с середины цепи на ее конец связан с рядом последовательных р-ций отщепления и присоединения сероводорода (р-ция 1) либо р-ций тиолирования, изомеризации «дитиоацилоинов» и десульфуризации (2):



(1)



(2)

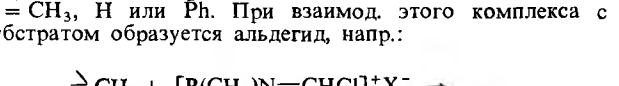
В. р. применяют для получения арилалифатич. карбоновых к-т из доступных алкиларилкетонов, получаемых по р-ции Фриделя–Крафтса.

Р-ция открыта К. Вильгеродтом в 1887.

Лит · Лэйрд Т., в кн · Общая органическая химия, пер с англ, т 2, М., 1982, с 795–97, Кулиев А.Б [и др.]; «Ж. орг. химии», 1982, т 18, в 8, с 1709–11

Е М Рохлин

ВИ́ЛЬСМАЙЕРА РЕА́КЦИЯ (р-ция Вильсмайера–Хаака), образование новой связи С—С при действии на орг. соед. N-замещенных формамида, а также $POCl_3$, $SOCl_2$ или $COCl_2$. Обычно используется для введения в молекулу формильной группы. На первой стадии р-ции возникает иминиевый комплекс $[R(CH_3)N{=}CHCl]^+OX^-$ или $[R(CH_3)N{=}CHOX]^+Cl^-$, где X = $POCl_2$, C(O)Cl, S(O)Cl; R = CH_3, H или Ph. При взаимод. этого комплекса с субстратом образуется альдегид, напр.:

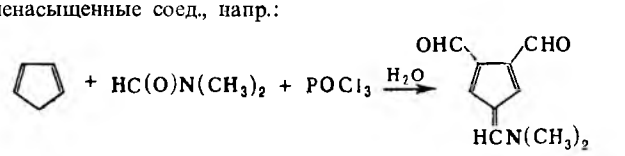


Наиб. сильные реагенты – комплексы $POCl_3$ с ДМФА или метилформамидом.

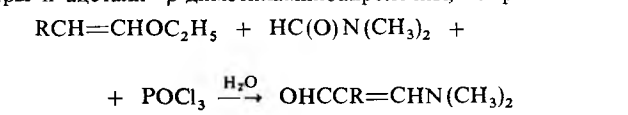
Синтез проводят обычно в избытке ДМФА (как р-рителя), иногда – в дихлорэтане или *о*-дихлорбензоле. Реакция осуществляется гл. обр. по механизму электроф. замещения.

Наиб. легко в р-цию вступают ароматич. и гетероциклич. соед. с повышенной электронной плотностью, напр. гидрокси-, алкокси- и диалкиламиноарены, пиррол, тиофен, фуран. В случае пятичленных гетероциклов формильная группа вводится в положение 2 или 5, в случае производных бензола – обычно в *пара*-положение к заместителю.

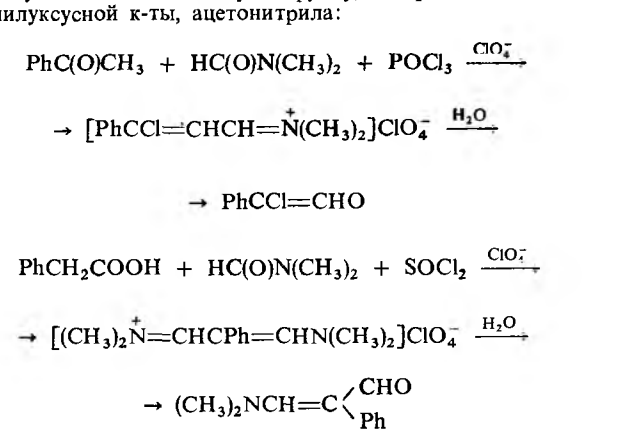
В р-цию вступают также инден, изобутилен, метилциклогексен, циклопентадиен и нек-рые др. циклич. и алициклич. ненасыщенные соед., напр.:

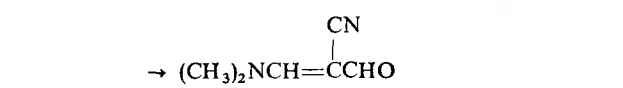


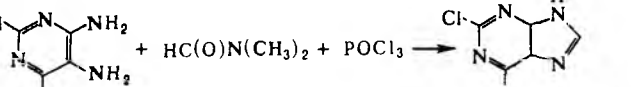
Стирол реагирует с ДМФА и $POCl_3$ только по винильной группе с образованием коричного альдегида. Енамины в результате В. р. образуют кетоальдегиды, виниловые эфиры и ацетали – β-диметиламиноакролеины, напр.:



Введение формильной группы удается осуществить также для целого ряда соед., содержащих активированную метильную или метиленовую группу, напр. для кетонов, фенилуксусной к-ты, ацетонитрила:



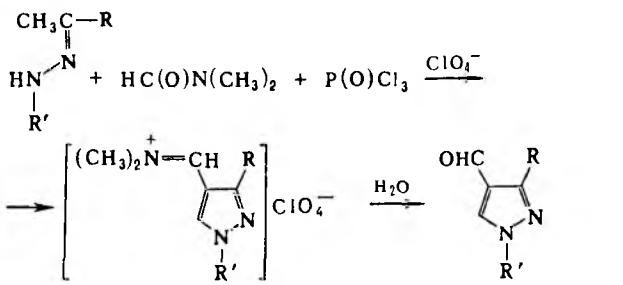




Бензол, нафталин и фенантрен в В. р. не вступают.

При взаимод. комплекса ДМФА – $POCl_3$ с 4,5-диаминопиримидинами формилирование не происходит, а образуются пурины:

Гидразоны метилкетонов в условиях В. р. циклизуются в 1,2-диазолы:



Реакция открыта А. Вильсмайером и А. Хааком в 1927.

Лит Самсоний Ш А [и др.], «Химия гетероцикл соединений», 1982, № 2, с 206–11, Meth-Cohn O., Tarnowski B., «Advances in Heterocyclic Chemistry», 1982, v 31, p. 207–36.

В. П. Кухарь

ВИЛЬЯМСОНА СИНТЕЗ, получение простых эфиров (обычно несимметричных) алкилированием алкоголятов или фенолятов алкилгалогенидами:

$$ROM + R'Hal \rightarrow ROR' + MHal$$

Для синтеза алифатич. эфиров смесь алкоголята с R'Hal кипятят без р-рителя или в р-рителе, индифферентном к реагентам (напр., в эфире, толуоле, ксилоле). Используют также спиртовые р-ры KOH или алкоголятов.

Для синтеза алкилариловых эфиров кипятят смесь небольшого избытка AlkHal и фенолята в спиртовом р-ре. В кач-ве р-рителя используют также воду, ацетон, этилацетат, диоксан, толуол, ксилол, хлорбензол. Углеводы О-метилируют в жидком NH_3 действием Na, затем CH_3I.

Р-ритель часто оказывает решающее влияние на выход продуктов р-ции. Напр., высокий выход эфиров из *орто*- и *пара*-гидроксибифенилов достигается при проведении р-ции в ацетоне; в спирте же выходы крайне низкие. Обычно выходы арилалкиловых эфиров с первичными и вторичными алкильными радикалами составляют 80–90%. Как диалкиловые, так и алкилариловые эфиры часто удобно синтезировать в условиях межфазного катализа. Для повышения скорости р-ции при использовании RBr и RCl в реакционную смесь добавляют NaI в кол-ве 0,1–0,2 эквивалента.

В качестве побочных продуктов в р-ции образуются олефины:

$$ROM + \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!\rangle CHCH_2Hal \rightarrow \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!\rangle C{=}CH_2$$

Их кол-во возрастает в зависимости от структуры AlkHal в ряду: первичные < вторичные < третичные. Поэтому при получении эфира, содержащего разветвленный радикал, следует выбирать такую комбинацию реагентов, чтобы разветвленный радикал входил в состав молекулы алкоголята. Для уменьшения выхода олефинов целесообразно также снижение т-ры р-ции и использование менее реакционноспособных алкоголятов (напр., магниевых) и алкилгалогеноидов (хлоридов и бромидов вместо иодидов).

Получение алкилариловых эфиров часто сопровождается алкилированием бензольного кольца (С-алкилирование). Эта р-ция особенно характерна для многоосновных фенолов, содержащих ОН-группы в *мета*-положениях. Направление этой р-ции существенным образом зависит от р-рителя: в спирте, ацетоне, ДМФА, ДМСО преобладает О-алкилирование (т.е. образование простых эфиров), в водных р-рах, а также в менее полярных р-рителях, таких, как бензол, толуол,– С-алкилирование. Для уменьшения доли продукта С-алкилирования р-цию проводят в слабощелочной среде.

В. с. осуществляется обычно по механизму бимолекулярного нуклеоф. замещения. В случае третичных RHal преобладает мономолекулярное нуклеоф. замещение и элиминирование.

В модификациях В. с. в качестве алкилирующих агентов применяют диалкилсульфаты, что особенно удобно для алкилирования реакционноспособных спиртов (напр., бензилового, аллилового, коричного), углеводов и фенолов. Из др. алкилирующих агентов используют эфиры муравьиной к-ты, ортоэфиры и эфиры арил- и алкилсульфокислот, соли триалкилоксония. Для алкилирования гидроксикислот применяют алкилиодиды в присут. Ag_2O или BaO. Удобный метод синтеза PhOR – алкилирование фенолов в р-ре ацетона в присут. поташа (этот синтез наз. р-цией Клайзена). Р-ция открыта А. Вильямсоном в 1851.

Лит Вебер В, Гокель Г, Межфазный катализ в органическом синтезе, пер с англ, М, 1980, с 97–110, Бюлер К, Пирсон Д, Органические синтезы, пер с англ, ч 1, М, 1973, с 326–373, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie 4 Aufl, Bd 6, Tl 3, Stuttg, 1965, Wang Chin-Hsien [a o], «Synthesis», 1982, N 10, p 858–61

Г А Артамкина

ВИНА ЭФФЕКТ, см. *Электропроводность электролитов.*

ВИНИЛ- И ДИВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫЕ ЛАКИ (этиноль, масла SDO), 40–50%-ные ксилольные р-ры непредельных олигомеров, получаемых термич. радикальной полимеризацией дивинилацетилена, содержащего примесь винилацетилена и тетрамеров ацетилена. Исходная смесь мономеров – побочные продукты произ-ва *винилацетилена.* Олигомеры – бесцв. или желто-коричневые жидкости; раств. в ароматич. и хлорированных углеводородах, скипидаре, его смеси с уайт-спиритом (в соотношении 1 : 1), кетонах, эфирах уксусной к-ты. Легко полимеризуются, даже в темноте и без доступа воздуха, причем р-ция может привести к взрыву. Поэтому в эти лаки обязательно вводят антиоксиданты, напр. гидрохинон или дифениламии (1,5–2,5%). Кроме того, лаки содержат пластификаторы и др. пленкообразующие (кам.-уг. лаки, получаемые из кам.-уг. смолы, битумы, р-ры хлорированного ПВХ или сополимеров винилхлорида, эпоксидную смолу либо хлорпарафины). При приготовлении красок в лаки вводят пигменты (напр., железный сурик, алюминиевую пудру, графит) и наполнители (туфовый порошок, асбест, диабазовую муку или др.). Наносят их разл. методами (см. *Лакокрасочные покрытия*).

Лаки и краски на их основе характеризуются очень высокой скоростью высыхания (8–12 ч при 20 °С) и низкой вязкостью (0,5–1,0 Па·с), мало зависящей от т-ры; способны образовывать защитные покрытия при т-рах до −25 °С. Последние обладают высокой стойкостью к действию воды, орг. р-рителей, солей, к-т, щелочей, агрессивных газов и минер. масел, однако быстро растрескиваются на свету. Поэтому В.- и д. л. чаще всего используют для противокоррозионной защиты подводной части судов и внутр. помещений техн. сооружений.

Мировое произ-во (без СССР) не превышает 25 тыс. т/год (1981) и имеет тенденцию к снижению.

Лит Искра Е В, Этиноле вые краски, Л, 1960, с 180, Гольдберг М М, Материалы для лакокрасочных покрытий, М, 1972

С С Мнацаканов

ВИНИЛАЗОЛЫ, производные азолов (имидазола, пиразола, триазола, тетразола), содержащие винильную группу у атома азота или углерода. N-В.– высококипящие жидкости (см. табл.), раств в большинстве орг. р-рителей, N-винилимидазол также в воде.

СВОЙСТВА N-ВИНИЛАЗОЛОВ

Соединение	$T_{кип}$, °С/мм рт ст	d_4^{20}	n_D^{20}	$\mu\ 10^{30}$, Кл м	pK_a
N-Винилимидазол	80/10	1,0382	1,5338	10,65	7,52
N-Винилбензимидазол	130/3	1,1297	1,6260	9,32	5,78
N-Винилпиразол	63/50	1,0133	1,5160	6,89	1,70
N-Винилимидазол*	78/4	—	—	6,19	0,90
N-Винилбензотриазол	98/2	1,1575	1,6100	11,38	2,00

* Т пл 36°С

С-В.– кристаллы. В ИК-спектрах винильная группа характеризуется поглощением в областях 960, 1640–1655 и 3110–3160 $см^{-1}$.

N-В. легко гидрируются, гидролизуются, тиилируются по винильной группе, полимеризуются в присут. радикальных инициаторов. С N-винилимидазолами галогены взаимод. с образованием молекулярных комплексов по атому N-3 с N-винилпиразолами и N-винилтриазолами – с образованием продуктов присоединения по двойной связи винильной группы. Арил- и алкилгалогениды образуют с N-винилимидазолами продукты кватернизации. С солями переходных металлов и органогалогенидами элементов IV*б* подгруппы N-В. образуют донорно-акцепторные комплексы с центрами координации по атомам N-3 или N-2, полимеризующиеся в присут. радикальных инициаторов в металл-полимерные системы. С-В. гидрируются, бромируются по двойной связи винильной группы, вступают в диеновый синтез, полимеризуются в присут. радикальных инициаторов.

N-В. получают каталитич. присоединением азолов к ацетилену, С-В.– дегидрогалогенированием соответствующих β-галогенэтильных производных или дегидратацией β-гидроксиэтильных производных. Количеств. определение В. ос-

новано на их гидролизе до ацетальдегида с послед. иодометрич. титрованием.

Производные N-винилбензимидазола – селективные аниониты, сенсибилизаторы для полиэтиленовой пленки (напр., ферразол), консерванты. Комплексные соед. N-В. применяются в медицине (стимуляторы эритропоэза, антигипоксанты).

Лит Скворцова Г Г [и др], «Химия гетероциклич соед», 1971, № 7, с 958–60, Воронков М Г [и др], «Ж общ химии», 1976, т 46, № 2, с 311–15, Скворцова Г Г [и др], «Ж прикл химии», 1979, т 52, в 8, с 1826–29, Домнина Е С [и др], Изв АН СССР, Сер хим, 1979, 9, с 2096

Е С Домнина

ВИНИЛАЦЕТА́Т (виниловый эфир уксусной к-ты) $CH_3COOCH{=}CH_2$, мол. м 86,09; бесцв жидкость, т. пл. –100,2 °С, т. кип. 72,7 °С; d_4^{20} 0,9342, n_D^{20} 1,3953; η 0,42 мПа с (20 С); $t_{крит}$ 228,9 °С, $p_{крит}$ 2,27 МПа; $\Delta H^0_{обр}$ – 118 кДж/моль, $\Delta H^0_{пол}$ 102 кДж/моль, γ 23,95 мН/м (20 °С), хорошо раств. в обычных орг р-рителях; р-римость в воде 2,0–2,4% по массе при 20 °С, воды в В.–ок. 1% (2% при 50 °С). Образует азеотропные смеси с водой (т. кип. 66 °С; 7,3% H_2O), спиртами, углеводородами.

По хим. св-вам В.– типичный *виниловый эфир*. В р-рах к-т или щелочей гидролизуется с образованием уксусной к-ты и ацетальдегида. Взаимод. с карбоиовыми к-тами в присут. солей Hg, образуя новые виниловые эфиры. Полимеризуется под действием света, радикальных инициаторов с образованием поливинилацетата, сополимеризуется с виниловыми мономерами Для предотвращения самопроизвольной полимеризации В. ингибируют дифениламином, гидрохиноном, уксуснокислым триэтилбензиламмонием и др. В присоединяет по двойной связи галогены, HCl или HBr, H_2, уксусную к-ту, подвергается карбонилированию, вступает в диеновый синтез и др.

В пром-сти В получают гл. обр. окислительным присоединением уксусной к-ты к этилену в присут. солей Pd:

$$CH_2{=}CH_2 + {}^1/_2O_2 + CH_3COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3COOCH{=}CH_2 + H_2O$$

Процесс проводят преим. на стационарном твердом катализаторе (0,1–2,0% Pd, нанесенного на Al_2O_3, SiO_2 или др. и модифицированного, напр. CH_3COONa, солями Cu) при 170–200 °С и 0,5–1,0 МПа Объемное соотношение этилен : пары уксусной к-ты : O_2 в исходной смеси ~ 8 : 4 : 1. Степень превращения этилена, уксусной к-ты и O_2 за проход соотв 10, 20 и 60–70% Осн. побочный продукт – CO_2; ацетальдегида образуется менее 1%.

Процесс на гомогенном катализаторе ($PdCl_2$ с $CuCl_2$ в уксусной к-те с добавками CH_3COONa или LiCl) осуществляют при 110–130 °С и 1–3 МПа. Суммарный выход В. и ацетальдегида ~ 90% в расчете на этилен. Недостаток процесса – высокая коррозионная активность катализатора (требуется аппаратура из титана).

Не утратил значеиия также способ синтеза В из ацетилена и уксусной к-ты в присут. ацетата Zn на активированном угле при 170–220 °С Мольное соотношение ацетилен: уксусная к-та составляет (3–5) · 1; выход В 95–98% по уксусной к-те.

В лаборатории В. синтезируют пропусканием ацетилена в безводную уксусную к-ту в присут. солей Hg.

В.–мономер для произ-ва поливинилацетата (св. 80% производимого В.) и сополимеров с винилхлоридом, этиленом и др.

Для В. т. всп. – 1,1 °С, т. самовоспл. 380 °С; КПВ 2,6–13,4%. В. вызывает сильное раздражение и омертвение кожи животных, его пары – ожог роговой оболочки глаз; ПДК 10 мг/м³; $ЛД_{50}$ 1,6 г/кг (белые мыши; перорально).

Мировое произ-во св. 1,5 млн. т/год (1979).

Лит Моисеев И И, π-Комплексы в жидкофазном окислении олефинов, М, 1970, Гейтс Б., Кетцир Дж, Шуйт Г., Химия каталитических процессов, пер с англ., М., 1981, с 170–74

Ф А Чернышкова

ВИНИЛАЦЕТИЛЕН (1-бутен-3-ин) $CH_2{=}CHC{\equiv}CH$, мол. м. 52,076; бесцв. газ с острым запахом; т. пл. – 138 °С, т. кип. 5,01 °С; d_4^0 0,7095; n_D^1 1,4161; $\Delta H^0_{исп}$ 23,5 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ –304,6 кДж/моль; C_p^0 73,28 Дж/(моль · К); S^0 20,4 Дж/(моль · К). Раств. в бензоле и других орг. р-рителях, не раств. в воде. Атом Н группы —C≡CH способен замещаться на металл при взаимод. с металлами или металлорг. соед типа LiR, RMgHal. С аммиачными р-рами солей Cu(I) или Ag_2O В. также образует металлич. производные, характерные для ацетиленовых углеводородов При повышенных т-рах и давлении или в присут. инициаторов легко полимеризуется с образованием продуктов, используемых в произ-ве лакокрасочных материалов (см *Винил- и дивинилацетиленовые лаки*). Гидрируется над Pd-чернью в мягких условиях до бутадиена. Легко конденсируется с кетонами (р-ция Фаворского):

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + O{=}CRR' \xrightarrow[\text{КОН}]{}$$

$$\rightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}C(OH)RR'$$

Гидратируется [кат – соли Hg(II)] с образованием метилвинилкетона $CH_3COCH{=}CH_2$. Присоединяет галогены по тройной связи и в положение 1,4 Гидрохлорирование В в присут. CuCl приводит к хлоропрену $CH_2{=}CHC(Cl){=}CH_2$.

В пром-сти В. получают димеризацией ацетилена в водном р-ре, содержащем CuCl, NH_4Cl и HCl, при 50–100 °С; выход 60–70%; побочный продукт – дивинилацетилен (значит. кол-ва). В. может быть получен взаимод. 1,3-дихлор-2-бутена с KOH в среде этиленгликоля. Образуется также как побочный продукт в произ-ве ацетилена электрокрекингом метана.

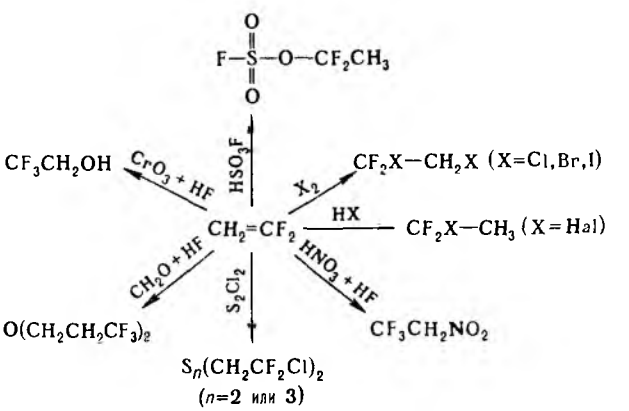
Для В КПВ 1,7–73,7%. Раздражает слизистые оболочки; ПДК 20 мг/м³.

Лит Ньюлэнд Ю, Фогт Р, Химия ацетилена, пер с англ, М, 1947, Справочник нефтехимика, под ред С К Огородникова, т 1, Л, 1978

Г В Дроздов

ВИНИЛИДЕНФТОРИ́Д (1,1-дифторэтилен, мономер М-2) $CH_2{=}CF_2$, мол м 64,03; бесцв газ, т. пл. – 144 °С, т. кип. –85,7 °С; d_4^{25} 0,58; $t_{крит}$ 29,69 °С, $p_{крит}$ 4,32 МПа, $d_{крит}$ 0,417 г/см³; $\Delta H^0_{исп}$ 2,34 кДж/моль (0 °С), давление насыщ. пара (МПа): 0,132 (– 80 °С), 1,37 (– 20 °С), 2,09 (0 °С), 4,29 (30 °С); р-римость в воде 0,025 г на 100 г при 20 °С, в этаноле и $CHCl_3$ – 1,5 : 1 по объему при 18 °С.

В. легко реагирует с электроф. соединениями, иапр.:



Полимеризуется и сополимеризуется В. по радикальному механизму с фторолефинами, вступает в р-цию свободнорадикального присоединения или теломеризации с перфторбром- и перфториодалканами (радикальная атака направляется на CH_2-группу). В отличие от др фторолефинов, В. с трудом реагирует с нуклеофилами.

Пром. способ получения В.–дегидрохлорирование 1,1-дифтор-1-хлорэтана при 600–700 °С. Др способы: дегидрофторирование 1,1,1-трифторэтана; действие HF на винилиденхлорид при 250–350 °С в присут. солей Al или Cr(III); пиролиз 1,1,2,2-тетрафторциклобутана; дегалогенирование 1,1-дифтор-1,2-дихлорэтана.

В.–мономер в синтезе поливинилиденфторида и сополимеров В. с тетрафторэтиленом, гексафторпропиленом, трифторхлорэтиленом.

Для В. т. самовоспл. 480 °С; КПВ 5,8–20,3%; хранение – в баллонах из стали-3 при т-рах не выше 10 °С. ПДК 500 мг/м^3; смертельная концентрация 12,8% по объему (крысы, экспозиция 4 ч).

Лит.: Чамберс Р., Моббс Р., в кн.: Успехи химии фтора, пер. с англ., т. 3–4, Л., 1970, с. 255–334; Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дуиаевская Ц. С., Фторопласты, Л., 1978, с. 13–14. *Л. С. Герман.*

ВИНИЛИДЕНХЛОРИД (1,1-дихлорэтилен, *несим*-дихлорэтилен, хлористый винилиден) $CH_2{=}CCl_2$, мол. м. 96,94; бесцв. жидкость; т. пл. −122,1 °С, т. кип. 31,7 °С; d_4^{20} 1,218; относит. плотность паров по воздуху 3,35; n_D^{20} 1,4249; давление пара (кПа): 13,33 (−15,0 °С), 64,80 (20 °С), 690 (100 °С); $t_{крит}$ 221,0 °С, $p_{крит}$ 5,21 МПа, $d_{крит}$ 0,440 г/см^3; η (мПа·с) 0,69 (−20 °С), 0,48 (20 °С), 0,33 (40 °С), $\eta_{пар}$ (мкПа·с) 8,60 (−20 °С), 9,94 (20 °С), 12,65 (100 °С); γ 23,0 мН/м (20 °С); C_p^0 [кДж/(кг·К)] жидкого 1,255 (20 °С), пара 0,753 (100 °С); $\Delta H^0_{исп}$ 284,5 кДж/кг (31,7 °С), $\Delta H^0_{пл}$ 67,0 кДж/кг, $\Delta H_{пол}$ 58,6 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −1,26 кДж/моль, ΔS^0_{298} 287,23 Дж/(моль·К); μ $4{,}47\cdot10^{-30}$ Кл·м; ε 4,67 (16 °С). Хорошо раств. в орг. р-рителях; р-римость в воде 0,04% (20 °С), р-римость воды в В. 0,4% (20 °С).

В. вступает в р-ции, типичные для *олефинов*; HCl присоединяется к В. по правилу Марковникова (с образованием метилхлороформа), причем легче, чем к этилену или любому его хлорпроизводному. Р-ция идет легко в присут. $FeCl_3$. Под действием $AlCl_3$ к В. присоединяются: хлоралканы, образуя соответствующие 1,1,1-трихлорпроизводные (при этом одновременно идет дегидрохлорирование до $RCH{=}CCl_2$); хлорангидриды к-т, давая соед. $CCl_2{=}CHCOR$; NOCl (в присут. также $FeCl_3$) с образованием 1,1,2-трихлор-1-нитрозоэтана. На воздухе В. поглощает O_2, образуя взрывчатые пероксидные соед., разлагающиеся горячей водой. Глубокое окисление сопровождается деструкцией с образованием $COCl_2$, HCHO, HCl и высококипящих продуктов. При действии на В. O_2 и Cl_2 в CCl_4 образуется $ClCH_2COCl$. Поскольку В. легко полимеризуется и сополимеризуется, при хранении в иего вводят ингибиторы (0,01%), напр. гидрохинон, 1,2-бензохинон. Атомы Cl в В. малоподвижны. При действии алкоголята Na в В. замещается один атом Cl. При конденсации В. с формальдегидом в присутствии H_2SO_4 образуется акриловая кислота.

В пром-сти В. получают жидкофазным дегидрохлорированием 1,1,2-трихлорэтана известковым молоком в стальном аппарате с мешалкой при т-ре ок. 100 °С с постоянной отгонкой паров В. После отделения от воды и азеотропной осушки В. выделяют ректификацией. Разработаны также пром. способы получения В. газофазным хлорированием этана.

В лаборатории В. получают дегидрохлорированием 1,1,2-трихлорэтана водным р-ром $Ca(OH)_2$ или спиртовым р-ром NaOH либо KOH (с водными р-рами NaOH или KOH образуется хлорацетилен, выделение к-рого сопровождается взрывом).

В. используют для произ-ва *винилиденхлорида сополимеров* и поливинилиденхлорида, метилхлороформа, хладонов.

Для В. т. всп. 32 °С (в открытом приборе), 13,9 °С (в закрытом приборе), т. самовоспл. 642 °С; КПВ 5,6–11,4%. ПДК 50 мг/м^3.

Мировое произ-во ок. 200 тыс. т/год (1984). *Ю. А. Трегер.*

ВИНИЛИДЕНХЛОРИ́ДА СОПОЛИМЕ́РЫ, продукты радикальной сополимеризации винилиденхлорида с одним или неск. сомономерами.

Продукт гомополимеризации винилиденхлорида (В.) – поливинилиденхлорид $[-CH_2-CCl_2-]_n$ (П.) – кристаллизующийся полимер, мол. м. до 100 тыс.; плотн. в кристаллич. состоянии 1,875 г/см^3, т. стекл. 19 °С, теплостойкость по Вика ок. 200 °С; $\sigma_{раст}$ ок. 40 МПа, $\sigma_{изг}$ 100 МПа, относит. удлинение 400–600%, ρ_v 10^{13}–10^{16} Ом·см. Хорошо раств. в тетраметиленсульфоне, в других орг. р-рителях – плохо. Трудногорюч. Стоек в воде (водопоглощение за 24 ч 0,01%) и агрессивиых средах, однако обладает низкой термич. стабильностью; выше 130 °С от П. интенсивно отщепляется HCl; трудио перерабатывается. Поэтому его используют в небольших кол-вах для получения химически стойкого волокна (рована, США), жестких трубок, плеики.

Большое распространение получили В. с. и гл. обр. сополимер с виинилхлоридом (мол. м. 60–80 тыс.). Введение звеньев винилхлорида в макромолекулу П. иарушает регулярность ее структуры и уменьшает способность к кристаллизации. В. с., содержащие менее 70% по массе В., рассматриваются как аморфные. Т-ра стеклования возрастает линейио с увеличеиием содержания винилхлорида. Зависимости т-ры вязкого течеиия и теплостойкости по Вика от состава *сополимера* носят экстремальный характер с минимумами, соответствующими содержанию винилхлорида 60% (для т-ры вязкого течения) и 40% (для т-ры размягчения). Сополимеры с 40–60% винилхлорида обладают макс. р-римостью в орг. р-рителях, но наиб. склонны к термич. деструкции с отщеплением HCl. При дальнейшем увеличении содержания винилхлорида (до 75%) р-римость В. с. резко умеиьшается. Плотность В. с. уменьшается также с увеличением содержания винилхлорида. По прочностным и электрич. св-вам близки к П. Сополимеры жиро-, водо-, газоиепроницаемы. Их производят в пром-сти в крупных масштабах. В водиой суспензии получают сополимер с 15–25% виинилхлорида; его почти полиостью перерабатывают в тонкую пленку для упаковки пищ. продуктов, выпускаемую под иазваииями повиден (СССР), сараи (США, Великобритания), курэхалон (Япония). Вследствие способиости к кристаллизации плеика при нагревании дает зиачительную усадку, что используется для плотной и герметичной упаковки продуктов. В. с. с 35% винилхлорида получают в водной эмульсии. Продукт р-ции – латекс; его используют для пропитки бумаги и картона, покрытия сыров; иногда этот сополимер применяют для приготовления *полимерцементов*.

Сополимеры В. с акрилонитрилом (до 40%) получают водноэмульсионным способом в виде латексов (напр., саран F-120 и F-115; США). Сополимеры хорошо раств. в ацетоне и др. кетоиах, ТГФ; их используют для формования химически стойких высокопрочиых волокои (см. *Поливинилхлоридные волокна*). У сополимеров с бутадиеном с увеличением содержания В. возрастают хим-, бензо- и маслостойкость, прочиость, снижаются морозостойкость и др. св-ва. Такие сополимеры выпускают в виде латекса и используют для произ-ва искусственной кожи.

Лит.: Гордои Г. Я., Хлористый виинилидеи и его сополимеры, М., 1957; Эициклопедия полимеров, т. 1, М., 1972, с. 395–403; т. 2, М., 1974, с. 784–87; Соболев В. М., Бородина И. В., Промышленные синтетические каучуки, М., 1977, с. 374–75. *И. Б. Котляр.*

ВИНИЛИ́РОВАНИЕ, см. *Алкенилирование.*

ВИНИ́ЛОВЫЕ МОНОМЕ́РЫ, этилен и его монозамещенные производиые, способные полимеризоваться по схеме: $nCH_2{=}CHX \rightarrow (-CH_2-CHX-)_n$. В зависимости от природы X мономеры могут вступать в анионную, катионную, координиационио-ионную и радикальную полимеризации. Наиб. пром. значеиие для синтеза полимеров и сополимеров имеют этилен, пропилен, винилхлорид, акрилонитрил, стирол, виинилацетат, метилакрилат и др. эфиры акриловой к-ты.

Лит.: Вацулик П., Химия мономеров, пер. с чеш., т. 1, М., 1960.

ВИНИ́ЛОВЫЕ ЭФИ́РЫ, ненасыщенные простые и сложные эфиры общих ф-л $ROCH{=}CH_2$ и $RCOOCH{=}CH_2$ соответственно. Низшие гомологи – бесцв. жидкости, высшие – твердые в-ва (см. табл.). Хорошо раств. в орг. р-рителях, в воде – плохо или не раств. совсем (за исключением, напр., моновииииловых эфиров гликолей и аминоспиртов). Образуют азеотропные смеси с водой и спиртами.

Простые В. э. легко гидролизуются в кислой среде:

$$CH_2{=}CHOR + H_2O \rightarrow CH_3CHO + ROH$$

сложные – в кислой и щелочной средах:

$$RCOOCH{=}CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO + RCOOH$$

СВОЙСТВА ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Соединение	Т пл, °С	Т кип, °С/мм рт ст	d_4^{20}	n_D^{20}	Р-римость в воде, % по массе	Т всп, °С
		Простые эфиры $ROCH{=}CH_2$				
Винилметиловый ($R = CH_3$)	−121 6	5/744	0,7725 (0°С)	1,3730 (0°С)	1,5	−51,1*
Винилэтиловый ($R = C_2H_5$)	−115	35,5	0 7533	1,3779	0 9	−10*
Винилбутиловый ($R = n\text{-}C_4H_9$)	−113	94 1	0 7795	1,4026	0,1	−1
Винилизобутиловый [$R = CH_2CH(CH_3)_2$]	—	83,3	0,7682	1,3990	Плохо раств	−7
Винилцетиловый ($R = C_{16}H_{33}$)	16	142/1, 173/5	—	1,4444 (25°С)	Не раств	162,8
Дивиниловый ($R = CH{=}CH_2$)	−101	39	0,769	1,3989	Не раств	<30*
Винил-2-хлорэтиловый ($R = CH_2CH_2Cl$)	−69,7	109,1	1,0498	1,4381	0,6	26,7
Моновиниловый эфир этиленгликоля ($R = OCH_2CH_2OH$)	—	140/720	0,9821	1,4360	Раств	—
		Сложные эфиры $RCOOCH{=}CH_2$				
Винилацетат ($R = CH_3$)	−100 2	72,7	0,9342	1,3953	2,4	1,1*
Винилпропионат ($R = C_2H_7$)	−81,1	95	0,9173	1,4041	0,8	1,1
Винилбутират ($R = C_4H_8$)	−86,8	116,7	0 9022	0 411	0,3	20
Винилстеарат ($R = C_{17}H_{35}$)	30,5	167/2	0,8517 (40°С)	1,4423 (40°С)	Не раств.	—

* КПВ для винилметилового эфира 2,6–39%, винилэтилового 1,7–28%, дивинилового 1,7–27%, винилацетата 2 6–13,4%

Выше 200 °С простые В э. претерпевают перегруппировку Клайзена, напр.: $CH_2{=}CHOCH_3 \rightarrow CH_3CH_2CH{=}O$. По двойной связи В. э. присоединяют водород, галогены, галогеноводороды, спирты, фенолы и др, вступают в р-ции диенового синтеза, карбонилирования и др, полимеризуются и сополимеризуются с виниловыми мономерами. Так, простые В э. со спиртами образуют ацетали, напр. $CH_3CH(OR)(OR')$, с карбоновыми к-тами – ацилали $CH_3CH(OR)(OCOR')$.

Простые В. э полимеризуются по ионному механизму под действием к-т Льюиса, напр. $FeCl_3$, $SnCl_3$, сополимеризуются по радикальному, сложные В. э. полимеризуются и сополимеризуются по радикальному механизму (см. также *Поливиниловые эфиры*) Ингибиторы полимеризации простых В э – орг и неорг. основания (напр, KOH, триэтаноламии), сложных – дифениламин, гидрохинон и др

Общий пром. и лаб. метод получения В э – винилирование ацетиленом спиртов и карбоновых к-т. Алифатич спирты винилируют при 140–180 °С (кат – KOH, алкоголяты K) с использованием N_2 как инертного разбавителя или без него: $CH{\equiv}CH + ROH \rightarrow CH_2{=}CHOR$. Низкомол. спирты винилируются под давлением ~0,5 МПа, выход 90–95%. Вторичные и третичные спирты винилируют в присут. алкоголятов K; феиолы, крезолы и нафтолы – в более жестких условиях, чем алифатич. спирты, в присут. большого кол-ва щелочи.

Высшие карбоновые к-ты винилируют при ~160 °С и ~1,5 МПа в присут. Zn- или Cd-солей соответствующих карбоновых к-т, иизшие (напр, уксусную) – при 150–240 °С в присут. солей Zn или Cd на *носителе*. $RCOOH + CH{\equiv}CH \rightarrow RCOOCH{=}CH_2$.

Препаративно простые и сложные В. э. могут быть получены также взаимод. винилацетата соотв. со спиртами или карбоновыми к-тами (в присут. солей Hg).

Количественио В. э. определяют иодометрически.

В э.–мономеры в произ-ве полимеров и сополимеров (см, напр, *Поливинилацетат*). Простые В э.–модификаторы алкидных смол, полистирола, внутр. пластификаторы нитроцеллюлозы; полупродукты в орг. синтезе. Из сложных В э. наиб. значение имеет *винилацетат*; винилпропионат – ингибитор биол. процессов при длительном хранении зерна, винилстеарат – внутр. пластификатор при сополимеризации с винилхлоридом, винилацетатом, винилиденхлоридом и др

Лит. Химия ацетиленовых соединений, под ред. Г Г Вийе, пер с англ, М, 1973, Кононов Н Ф, Островский С А, Устынюк Л А, Новая технология некоторых синтезов на основе ацетилена, М, 1977, Kirk–Othmer encyclopedia, 2 ed., v 21, N Y–[a.o.], 1970, p 317–53, 412–26 *Ф А Чернышкова*

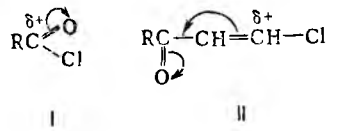
ВИНИ́ЛОВЫЙ СПИРТ $CH_2{=}CHOH$, мол. м. 44,05 Простейший енол, в своб. виде ие выделен. При попытке его получения, напр. нагреванием винилбромида с водой, образуется изомерный ацетальдегид:

$$CH_2{=}CHBr \xrightarrow{H_2O} CH_2{=}CHOH \rightarrow CH_3CHO$$

Такое превращ связано с выигрышем энергии 54,47 кДж/моль *Виниловые эфиры* $CH_2{=}CHOR$ (R – алкил, арил, ацил) и *поливиниловый спирт* устойчивы. Алкоголяты (Li, Na и др) получены действием металлов в жидком NH_3 на ртутные производные альдегидов и кетонов, напр.:

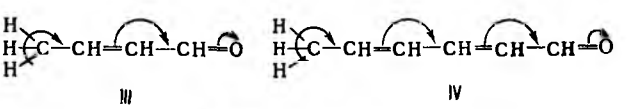
$$Hg(CH_2CHO)_2 \xrightarrow{Li,\ NH_3} CH_2{=}CHOLi + HgLi$$

ВИНИЛО́ГИЯ, явление передачи взаимиого влияиия атомов и групп атомов по системе сопряженных двойных связей. Винилоги, т е. соединения ряда $X{-}(CH{=}CH)_n{-}Y$, обладают сходными хим. св-вами, часто напоминая первый член ряда X–Y. Напр., подвижность хлора в хлорангидридах к-т (ф-ла I) сохраняется и в β-хлорвинилкетонах (II):

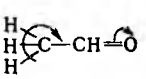


I II

Кротоновый (III) и сорбиновый (IV) альдегиды вступают в конденсацию за счет ω-атомов водорода, так же как ацетальдегид (V) – за счет α-атомов:



III IV



V

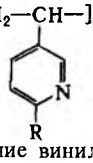
С учетом В могут быть объяснены ориентация и взаимное влияние заместителей в ароматич и гетероциклич. соединениях. Напр, *п*-дизамещенные бензолы – винилоги *о*-дизамещенных и поэтому обнаруживают сходные с ними св-ва, в то время как св-ва *м*-дизамещенчых резко отличаются. Эффекты атомов и групп при передаче по системе сопряженных связей ослабевают Напр, для электроф. замещения коричной к-ты $C_6H_5CH{=}CHCOOH$ и аналогичных соед характерны *орто-* и *пара*-ориентация, хотя в соответствии с В должна была бы иметь место *мета*-ориентация

Лит Реутов О А, Теоретические основы органической химии, 2 изд., М, 1964 с 85 Фьюзон Р, Реакции органических соединений, пер с англ, М, 1966 с 449 Fuson R C, «Chem Rev», 1935, v 16 N 1 p 1–27

ВИНИЛПИРИДИНОВЫЕ КАУЧУКИ (СКМВП, СКН-МВП, СКС-МВП, филпрены VP, VP-A), сополимеры бутадиена и 2-метил-5-винилпиридина (2-винилпиридина) общей ф-лы

$$[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n-[-CH_2-CH-]_m$$

(R = H или CH_3), а также тройные сополимеры этих же сомономеров и акрилонитрила или стирола (α-метилстирола). Звенья сомономеров распределены



в макромолекуле статистически; содержание винилпиридиновых звеньев составляет 5-25%, акрилонитрильных и стирольных – соотв 20–40 и 5–15%; звенья бутадиена м. б присоединены в положениях 1,4 и 1,2.

Мол. масса (по Штаудингеру) твердых В. к. $(50–100)\cdot10^3$, жидких $(5–15)\cdot10^3$. Плотн. 0,91–0,98 г/см³. В к – аморфные полимеры; т. стекл от – 30 до – 70 °С. Каучуки, содержащие 5–15% винилпиридиновых звеньев, раств в обычных ароматич. и алифатич. р-рителях, сополимеры с бо́льшим содержанием этих звеньев и тройные сополимеры с акрилонитрилом раств в кетонах и сложных эфирах, напр. ацетоне и этилацетате. С увеличением кол-ва винилпиридиновых звеньев возрастает гидрофильность В. к.

По стойкости к нагреванию, действию кислорода, озона, УФ и ионизирующего излучения В. к. практически не отличаются от бутадиен-стирольных и бутадиен-нитрильных сополимеров. Для стабилизации В к. используют обычные аминные или (и) фенольные антиоксиданты (1–2% от массы каучука).

Пиридиновые группы В. к. могут участвовать в разнообразных хим р-циях, приводящих обычно к образованию поперечных связей между макромолекулами Так, с минеральными и сильными орг к-тами эти группы образуют соли, с хлоридами Zn, Fe, Ni, Co, Cd – комплексные соед, с галогенсодержащими орг. соед.– четвертичные аммониевые соли, с карбоксильными группами к-т и гидроксильными группами спиртов – водородные связи; взаимод. также с функц группами хлорсульфированного полиэтилена, эпоксидных смол и др.

Получают В. к. эмульсионной сополимеризацией мономеров по технологии производства др. эмульсионных каучуков (см., напр., *Бутадиен-стирольные каучуки*). Кроме твердых и жидких В. к. вырабатывают также их латексы.

Способы переработки и вулканизации В к не имеют специфич. особенностей. Резиновые смеси на их основе отличаются от смесей на основе бутадиен-стирольных и бутадиен-нитрильных каучуков большей жесткостью, худшей конфекционной клейкостью и повыш. склонностью к подвулканизации. Вулканизаты В. к. (см. табл.) превосходят

СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ ВИНИЛПИРИДИНОВЫХ КАУЧУКОВ*

Показатель	Бутадиен + стирол + 2-метил-5-винилпиридин (75 25 5)	Бутадиен + 2-метил-5-винилпиридин (85 15)
$\sigma_{раст}$, МПа	34	24
Относит удлинение %	650	620
Остаточное удлинение %	21	22
Напряжение при растяжении 300%, МПа	10	10
Сопротивление раздиру кН/м	83	95
Твердость по ТМ-2	69	72
Эластичность по отскоку %	37	36
Истираемость, см³/(кВт ч)	210	150
Сопротивление разрастанию порезов, тыс циклов	37	26
Т ра хрупкости °С	– 67	– 70

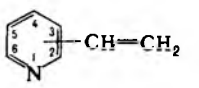
* Наполнитель – активный техн углерод (50 мас. ч на 100 мас ч каучука) Вулканизующая система содержит серу, сульфенамид БТ и ZnO, вулканизация 30 мин при 143°С

вулканизаты бутадиен-стирольных каучуков по прочностным и динамич. характеристикам, а также по износостойкости Вулканизаты тройных сополимеров с акрилонитрилом, особенно полученные в присут. галогенсодержащих орг. соед. (напр., бензотрихлорида, гексахлорксилола, хлоранила), более стойки, чем вулканизаты всех известных

сополимеров на основе диенов, к действию большинства масел и р-рителей, синтетич. смазок сложноэфирного типа и гидравлич. жидкостей при эксплуатации изделий в широком интервале т-р и в жестких динамич. режимах. Из тройных сополимеров с акрилонитрилом изготовляют разл. уплотнительные детали и шланги, работоспособные при т-рах от – 50 до 180 °С. Тройные сополимеры со стиролом (α-метилстиролом) м б. использованы в производстве износостойких протекторов автомобильных шин, разнообразных РТИ. Твердые и жидкие В. к. применяют также для приготовления клеев. Винилпиридиновые латексы – основа пропиточных составов для шинного корда и техн. тканей, повышающих прочность их связи с резиной.

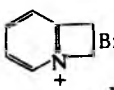
Лит. Копылов Е П, Лазарянц Э Г, Эпштейн В Г, «Коллоидн ж», 1968, т 30, в 2, с. 244–48, Svetlik J F, Railsback H E, Cooper W T, «Ind and Eng Chem», 1956, v 48, N 6, p 1084–89, Haws J R., «Rubber Chem and Technol», 1957, v 30, N 5, p 1387–99, Хоус Дж, «Химия и технология полимеров», 1959, N 2, с 54–69 *Е П Копылов*

ВИНИЛПИРИДИНЫ, бесцв. жидкости (см. ф-лу I и табл.); хорошо раств. в орг. р-рителях, плохо – в воде. При окислении $KMnO_4$ превращ. в пиридинкарбоновые к-ты, при восстановлении Na в спирте – в этилпиридины.



I

С сильными к-тами, подобно пиридину, дают устойчивые соли, напр. хлороураты, хлорплатинаты, пикраты. При нагр. 2-В. с HBr образуется четвертичная соль (формула II).

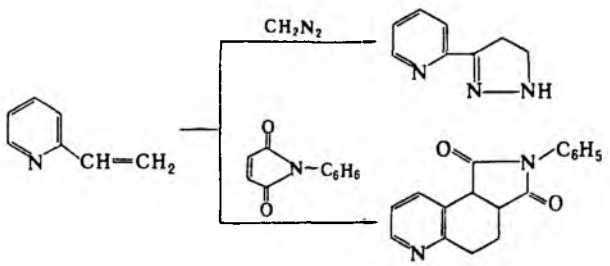


II

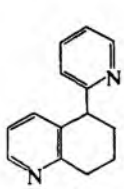
Реакц способность винильной группы зависит от ее положения в пиридиновом ядре. Т. к. углеродные атомы в положениях 2 и 4 имеют пониж. электронную плотность, соответствующие В. реагируют с соед., имеющими подвижный атом водорода,– спиртами, аминами, кетонами, тиоэфирами, напр.:



Такие р-ции наз. пиридилэтилированием. 3-В. в подобную р-цию вступают лишь в присутствии металлич. Na или в конц. р-ре щелочи в присутствии четвертичных аммониевых оснований (межфазный катализ). Все В. реагируют как диполярофилы с диазометаном и N-фенилмалеинимидом, напр :



С оксазолами и диенами В. вступают в диеновый синтез с образованием соотв. гидроксидипиридилов и пиридилциклоалкенов. В присут. полифосфорной к-ты димеризуются в пиридилзамещенные тетрагидрохинолина (см., напр., формулу III).



III

В. могут длит. время храниться на холоду и в темноте, но легко полимеризуются на свету и во время перегонки при атм. давлении. Ингибиторы полимеризации – гидрохинон или метол (0,3% по массе).

Методы синтеза В.: 2-метил-5-В.– дегидрированием соответствующего этильного производного в присут. оксидов Cr, Al, Th, Mo или Fe с добавками KOH при 700–730 °С; 2-В. и 4-В.– конденсацией соответствующих

СВОЙСТВА ВИНИЛПИРИДИНОВ

Соединение	Т кип., °С/мм рт ст	d_4^{20}	n_D^{20}	pK_a	Т пл пикрата, °С	ε	μ, Кл м
2-Винилпиридин	60/17	0,9757	1,5497	4,92	158,0–159,0	9,1	$6\,66\ 10^{-30}$
3-Винилпиридин	68/18	0,9879	1,5530	4,87	147,5–148,5	—	—
4-Винилпиридин	58/5 68/18	0,9836	1,5499	5,62	175,0–176,0	10,5	$6,30\ 10^{-30}$
2-Метил-5-винилпиридин*	75/15	0,9579	1,5454	5,67	160,0–161,0	—	—
5-Этил-2-винилпиридин	97/18	0,9449	1,5383	—	129,5–130,5	—	—

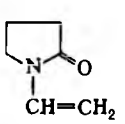
* Т пл. 12°С.

метилпиридинов с параформальдегидом при атм. или повыш. давлении (10–200 МПа) и 50–100 °С с послед дегидратацией 2- и 4-пиридилэтанолов при перегонке над KOH или нагревании с H_2SO_4 или H_3PO_4; 3-В.– восстановлением 3-ацетилпиридина в присут. оксида Pt или меднохромового кат. до 3-пиридилкарбинола, к-рый затем дегидратируют над Al_2O_3 при 325 °С.

Области применения В.: 2-В.– в тонком орг. синтезе для введения в молекулу пиридилэтильного фрагмента; 4-В.– как экстрагент для РЗЭ; 2-метил-5-В. (мировой объем произ-ва ок. 100 тыс. т/год) – мономер в произ-ве винилпиридиновых каучуков, исходный продукт в синтезе антигистаминного препарата «димебон». Поливинилпиридины – основа нек-рых ионообменных смол и ПАВ, эмульгаторы полимеризации стирола, акрилонитрила; обладают полупроводниковыми св-вами.

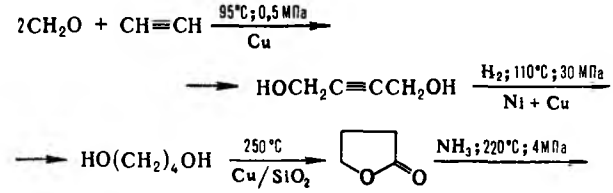
Лит. Колесников Г С, Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений, М, 1960, Артамонов А А [и др], в кн Реакции и методы исследования органических соединений, кн 14, М–Л, 1964, с. 173–298, Энциклопедия полимеров, т 1, М, 1972, с 422–26 *Л Б Терентьев*

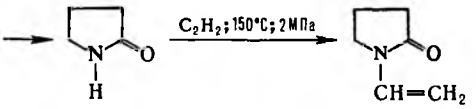
1-ВИНИЛ-2-ПИРРОЛИДО́Н (N-винил-α-пирролидон; N-винилбутиролактам), мол. м. 115,15; бесцв. жидкость; т. кип. 65–66 °С/1,5 мм рт. ст., 71–72 °С/2,5 мм рт. ст. (при стабилизации KOH можно перегонять при атм. давлении при 214–215 °С); d_4^{20} 1,0458, n_D^{20} 1,5132; раств. в воде и органических растворителях.



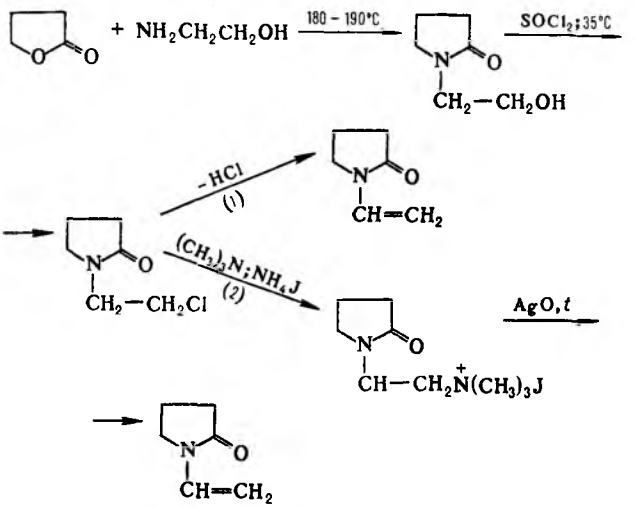
На воздухе В. окисляется. При нагр. в водных р-рах щелочей лактамный цикл В. раскрывается с образованием соли γ-виниламиномасляной к-ты. При кипячении в воде и нагревании в разб. сильных к-тах распадается на пирролидон и ацетальдегид (качеств. р-ция обнаружения В.). Под действием сильных к-т превращ. в кристаллич. димер **В.** При взаимод. с P_2S_5 получается N-винилтиопирролидон. По двойной связи C=C в присут. 2,2′-азо-*бис*-изобутиронитрила присоединяет H_2S и тиолы, в присут. следов соляной к-ты – спирты. Полимеризуется при нагр. выше 140 °С и при длит. воздействии света; ингибиторы полимеризации – щелочи. Быстрая полимеризация происходит при нагр. с пероксидами или под действием эфирата BF_3. При низких т-рах полимеризация катализируется алифатич. диазосоединениями. В. сополимеризуется с виниловыми эфирами, стиролом, винилхлоридом, винилфталимидом и др.

В промышленности **В.** получают из ацетилена и формальдегида с выходом 60% в расчете на ацетилен по схеме:





Лаб. метод синтеза:



Выход В. для р-ции (1) 55%, для р-ции (2) 80%.

В. используют гл. обр. в произ-ве поливинилпирролидона. Продукты присоединения к В. фенолов и карбоновых к-т – смачиватели в текстильной пром-сти.

Лит. Вацулик П, Химия мономера, пер с чеш., т 1, М, 1960, Колесников Г С, Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений, М, 1960, Сидельковская Ф П, Химия N-винилпирролидона и его полимеров, М, 1970 *И И Бруновленская*

ВИНИЛСУЛЬФО́НОВЫЕ КРАСИ́ТЕЛИ, см. *Активные красители.*

ВИНИЛФТОРИ́Д (фторэтилен, мономер М-1) CH_2=CHF, мол. м. 46,044; бесцв. газ с характерным запахом; т. пл. – 160,5 °С, т. кип. – 72,2 °С; $d_4^{-72,2}$ 0,853, d_4^{26} 0,675; $p_{крит}$ 5,247 МПа, $t_{крит}$ 55,4 °С, $d_{крит}$ 0,318 г/см³; $\Delta H^0_{исп}$ 16,70 кДж/моль; зависимость давления пара от т-ры: $\lg p$(кгс/см²) = 1,84585 – (676,808/T) + 1,2717 lg T. **В.** вступает в р-ции, характерные для олефинов; при отсутствии инициатора не полимеризуется до 200 °С. Галогеноводороды присоединяются к нему по правилу Марковникова. Получают **В.** в газовой фазе: HC≡CH + HF → → CH_2=CHF + CH_3CHF_2 (кат.– Al_2O_3, AlF_3 или соли Hg^{2+}); образующийся побочно этилиденфторид м. б. дегидрофторирован до **В.** при 400 °С. **В.** – мономер для синтеза поливинилфторида. ПДК 3 г/м³; летальная концентрация ок. 70% по объему (крысы, экспозиция 30 мин). КПВ 2,9–28,9%.

Лит Паншин Ю А., Малкевич С Г., Дуиаевская Ц С, Фторопласты, Л., 1978, с 5–18 *С И Плетнев*

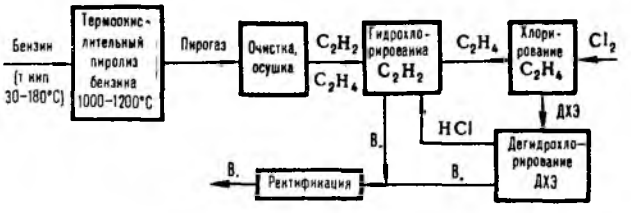
ВИНИЛХЛОРИ́Д (хлористый винил, хлорэтен, монохлорэтилен) CH_2=CHCl, мол. м. 62,50; бесцв. газ с эфирным запахом. Длина связей: C—Cl 0,169 нм, C=C 0,138 нм; энергия связей (кДж/моль): C—Cl 338,9, C—C 599,98.

Свойства. Т. пл. – 158,4 °С, т. кип. – 13,8 °С; d_4^{-20} 0,983, d_4^{20} 0,911 (жидкость), плотиость по воздуху 2,17, n_D^{10} 1,4046, n_D^{20} 1,3700; давление пара (кПа): 0,13 (– 105,6 °С), 13,33 (– 53,2 °С), 172 (0 °С), 337 (20 °С), 2518 (100 °С); $t_{крит}$ 158,4 °С, $p_{крит}$ 5,34 МПа, $d_{крит}$ 0,370 г/см³; $\eta_{жидкость}$ (мПа·с) 0,334 (– 40 °С), 0,256 (– 10 °С), 0,180 (20 °С), $\eta_{пар}$ (мкПа·с) 9,20 (– 20 °С), 10,71 (20 °С), 13,71 (100 °С); γ (мН/м) 22,3 (– 20 °С), 16,9 (20 °С); C_p [кДж/(кг·К)] жидкого 1,146 (– 20 °С), 1,351 (20 °С), пара 0,858 (25 °С), 1,000 (100 °С); теплопроводн. жидкости при 20 °С 0,138 Вт/(м·К); $\Delta H^0_{исп}$ (кДж/кг) 332,7 (– 13,8 °С), 298,2 (25 °С), 217,6 (100 °С), $\Delta H^0_{пл}$ 75,9 кДж/кг, $\Delta H_{пол}$ 92,11 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ – 1198,1

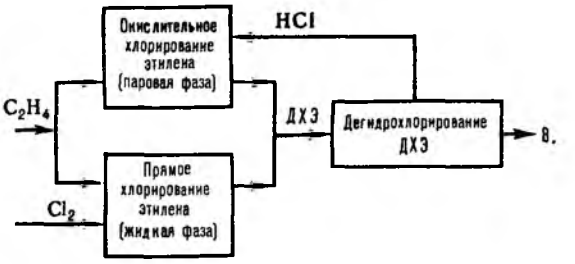
кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 37,26 кДж/моль; S^0_{298} 263,98 Дж/(моль·К) при 25 °С; μ $4{,}84\cdot10^{-30}$ Кл·м и $3{,}00\cdot10^{-30}$ Кл·м для жидкости и пара соотв.; ε 6,26 (25 °С). В. хорошо раств. в обычных орг. р-рителях; р-римость в воде 0,25% (0 °С), 0,11% (25 °С), р-римость воды в В. 0,042 (0 °С), 0,097% (20 °С).

По двойной связи В. вступает в р-ции, типичные для олефинов; HCl присоединяется к В. по правилу Марковникова, причем легче, чем к этилену, но с меньшей скоростью, чем к винилиденхлориду; р-ция может протекать в жидкой фазе в присут. $AlCl_3$ или $FeCl_3$. В последнем случае возрастает селективиость, но требуются повышенные т-ра (50–70 °С) и давление. Продукт взаимод. HClO с В.–хлорацетальдегид. Большое практич. значение имеет полимеризация В. и сополимеризация его с др. мономерами. Ингибиторы полимеризации – фенол или гидрохинон. В. значительно менее активен при замещении атома хлора, чем этилхлорид. Однако хлор м. б. замещен, напр., при нагр. В. в спиртовом р-ре алкоголята Na под давлением, а также при взаимод. В. с солями карбоновых к-т с образоваиием винилалкиловых эфиров, при конденсации с ароматич. или жирноароматич. соединениями Гриньяра в присут. галогенидов металлов типа $CoCl_2$ или $CrCl_3$. Окисляется В. до хлорацетальдегида или формальдегида, HCl и CO, алкилируется, дегидрохлорируется в газовой фазе до ацетилена.

Получение. 1) Наиб. старый метод получения В.–гидрохлорирование ацетилена в паровой фазе – проводят при 150–220 °С (кат.–активиров. уголь, пропитанный 10–15%-ным р-ром сулемы). Тщательно очищенные осушенные ацетилен и HCl после смешения поступают в трубчатые реакторы. Тепло р-ции (145 кДж/моль) отводится водой, циркулирующей в межтрубном пространстве. Реакц. газы промывают водой, нейтрализуют, сушат, компримируют и подают на ректификацию, где выделяют чистый В. 2) При получении В. из ацетилена и этилена последний хлорируют до дихлорэтана (ДХЭ), к-рый подвергают парофазному дегидрохлорированию в трубчатой печи при 400–550 °С до В. и HCl. Реакц. газы быстро охлаждают («закалка»), отделяют от продуктов осмоления и разделяют: HCl иаправляют иа гидрохлорироваиие ацетилена (по схеме метода 1), из остатка ректификацией выделяют чистый В., непрореагировавший ДХЭ (30–50% от исходного) возвращают на дегидрохлорирование. 3) Из прямогонного бензина В. получают по схеме:



Пирогаз, содержащий по 8–10% ацетилена и этилена, очищают от смолы и высших гомологов ацетилена и этилена, осушают и подвергают гидрохлорированию (по схеме метода 1, только под давл. до 0,61 МПа). После выделения В. этилен поступает на хлорирование до ДХЭ (0,51 МПа; кипящая реакц. среда), к-рый выделяют из реакц. газов конденсацией и после ректификации дегидрохлорируют (по схеме метода 2, только под давл. 1,0 МПа). 4) Наиб. распространение получил процесс получения В. из этилена по сбалансированной по хлору схеме (см. иижe). Этилен примерно в равных кол-вах подают в реакторы прямого и окислит. хлорирования. Катализатор окислит. хлорирования – $CuCl_2$ на носителе. Образовавшийся на обеих стадиях ДХЭ после очистки и сушки объединяется, подвергается ректификации и дегидрохлорированию по схеме метода 2 (условия дегидрохлорирования, как в методе 3). Побочные продукты (до 100 кг на 1 т В.) в осиовном м. б. переработаны в перхлоруглеводороды.



Достоинства первого метода: простота технол. схемы и используемого оборудования, высокие степень превращ. исходных продуктов (99%) и выход В. (98–99%); недостатки: малая производительность одиого реактора (макс. 8–10 тыс. т/год) и высокая стоимость ацетилена, из-за чего этот метод не получил широкого распространения. Самыми высокими технико-экономич. показателями обладает последний процесс благодаря большой производительности реакторов (120–250 тыс. т/год), высокой автоматизации, низкой стоимости этилена.

В лаборатории В. получают дегидрохлорированием ДХЭ спиртовым р-ром NaOH или KOH в метаноле или этаноле при 60–70 °С. Образующийся в виде паров В. сушат гранулированным NaOH и собирают при т-ре от – 25 до – 30 °С.

Допустимое содержание примесей в В. высшего сорта (%): ацетилена – 0,0001; ацетальдегида – 0,001; дихлорэтанов – 0,001; 1,3-бутадиена – 0,001; хлоропрена – 0,0001; прочих орг. примесей – 0,026; HCl – 0,0001; железа – 0,0001; влаги – 0,02.

В. используют гл. обр. для произ-ва *поливинилхлорида*, а также разл. сополимеров (см. *Винилхлорида сополимеры*). М. б. сырьем для произ-ва винилиденхлорида и метилхлороформа.

Для В. т. всп. – 77,8 °С (в открытом приборе), – 61,1 °С (в закрытом), т. самовоспл. 472 °С; КПВ в воздухе 3,6–33,0%, в кислороде – 4,0–70,0%. ПДК 0,1 мг/м³ (рекомендуемая).

Мировое произ-во 15 млн. т/год (1981).

Лит.: Трегер Ю. А., Пименов И. Ф., Гольфанд Е. А., Справочник по физико-химическим свойствам хлоралифатических соединений C_1–C_5, Л., 1973; Промышленные хлорорганические продукты. Справочник, под ред. Л. А. Ошина, М., 1978, с. 53–70. *Ю. А. Трегер.*

ВИНИЛХЛОРИ́ДА СОПОЛИМЕ́РЫ, продукты сополимеризации винилхлорида (В.) с одним или неск. сомономерами (статистич. сополимеры), а также продукты взаимод. В. с разл. полимерами или разл. мономеров с ПВХ (привитые и блоксополимеры). Наиб. значение имеют В. с. с винилацетатом, винилиденхлоридом (см. *Винилиденхлорида сополимеры*), мономерами акрилового ряда, α-олефинами.

КОНСТАНТЫ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА (r_1) С УКАЗАННЫМИ СОМОНОМЕРАМИ (r_2) (т-ра сополимеризации 50–60 °С)

Сомономер	r_1	r_2	Сомономер	r_1	r_2
Акрилонитрил	0,74	3,7	Метилакрилат	0,12	4,4
Бутадиен	0,035	8,8	Метилметакрилат	0,1	10,0
н-Бутилакрилат	0,08	4,2	Пропилен	2,27	0,30
Винилацетат	1,68	0,23	Стирол	0,078	34
Винилиденхлорид	0,3	3,2	Этилен	2,0	0,30

Сомономеры (бутадиен, метилметакрилат, стирол), имеющие очень высокие константы сополимеризации, образуют устойчивые макрорадикалы, с трудом взаимодействующие с В.; поэтому такие сомономеры ингибируют полимеризацию В. и получение их сополимеров затруднеио. Для В. с. характерны: мол. м. 10–80 тыс.; плотн. 1,30–1,40 г/см³; т. стекл. 60–75 °С (как правило), т-ра вязкого течения 120–150 °С; атмосферо-, водо- и кислотостойкость; $\sigma_{раст}$

40–60 МПа, $\sigma_{сж}$ 50–90 МПа; ударная вязкость с надрезом 5–10 кДж/м^2; ρ_v 10^{12}–10^{16} Ом·см; более высокая р-римость в орг р-рителях, меньшая хрупкость и, как правило, меньшая термостабильность, чем у ПВХ. В.с. трудногорючи.

Получают В.с. радикальной сополимеризацией в водной эмульсии или суспензии и (реже) в р-ре. Перерабатывают экструзией, литьем под давлением, прессованием, каландрованием (см. *Полимерных материалов переработка*).

В.с. с винилацетатом или винилиденхлоридом были впервые получены в кон. 1930-х гг. в Германии с целью улучшения перерабатываемости и р-римости ПВХ. Впоследствии они получили самостоятельное развитие (мировое произ-во ок. 1 млн. т/год).

Наиб. многотоннажны статистич. сополимеры В.с винилацетатом (3–25% по массе последнего). Им часто присваивают торговые назв. ПВХ: вестолит, хосталит, виннол (ФРГ), люковил (Франция), корвик, джеон (Великобритания), сикрон, виплавил (Италия), сольвик (Бельгия) и др. С увеличением содержания винилацетата снижается т-ра вязкого течения сополимера, повышаются его р-римость и способность совмещаться с пластификатором. Сополимеры растворимы в циклогексаноне, ДМФА, ТГФ, нитробензоле, а с содержанием винилацетата более 10% – также в ацетоне и сложных эфирах. Для улучшения адгезии сополимер омыляют щелочью, заменяя часть сложноэфирных групп на гидроксильные, иногда получают тройной сополимер В.–виннлацетат–малеиновая к-та (не более 1%). Сополимеры с 3–10% винилацетата используют в произ-ве строит. материалов (напр., линолеум, плиты для полов, оконные рамы, облицовочные плиты), изоляции для электропроводов и кабелей, искусств. кожи, жесткой пленки, рельефных карт и др.; с 15% винилацетата – для произ-ва грампластинок, а омылеиный – для изготовления магн. лент, лакокрасочных материалов (см. *Сополимеро-виниилхлоридные лаки*). В.с. с 25% винилацетата выпускается в виде водной дисперсии, к-рая служит связующим при изготовлении нетканых материалов.

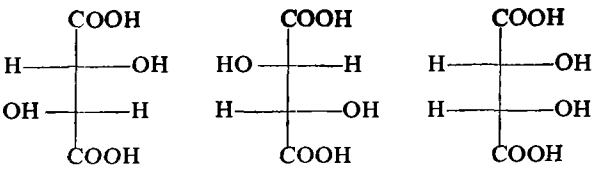
Из сополимера с 20% метилакрилата (хловинит МА-20) изготавливают листовой прозрачный материал «винипроз», с 50% метилакрилата – обувной клей, с 20% бутилакрилата – морозостойкие лакокрасочные материалы. Сополимер с 40% акрилонитрила благодаря высокому содержанию полярных нитрильных групп обладает повыш. теплостойкостью (т. стекл. ок. 100 °С); его используют для получения синтетич. волокна «дайнел» (США), см. *Поливинилхлоридные волокна. Сополимер* В. с 10% пропилена (мол. м. 35–50 тыс.) легко перерабатывают в прозрачные жесткие пленки и бутылки для пищ. продуктов.

Привитые В.с. были разработаны с целью получения материалов, обладающих более высокой ударопрочностью, чем ПВХ и описанные выше статистич. сополимеры. Прививку ведут чаще всего в водной среде, в к-рой диспергированы полимер с нанесенным на него инициатором и жидкий В. Продукты сополимеризации В. с сополимером этилен–винилацетат имеют ударную вязкость до 50 кДж/м^2. Их применяют в ФРГ для изготовления разл. профилей, оконных рам, облицовочных плит, а также упаковочных пленок и объемной тары. Для этих же целей используют привитые сополимеры В. с АБС-пластиком. Привитой сополимер с метилметакрилатом получают полимеризацией последнего в присут. порошкообразного ПВХ и инициатора; материал содержит значит. кол-во гомополимеров. Его выпускают в СССР в виде замутненных окрашенных листов (хлоракрил), к-рые используют в светотехнике, для изготовления облицовочных плит, панелей и т. п.

Лит Котляр И Б., Зильберман Е Н, в сб Успехи химии и физики полимеров, М., 1973, с 258–82, Котляр И Б, «Пластмассы», 1978, N 5, с 17–20, Энциклопедия полимеров, т. 1, М., 1972, с 454–63 *И Б Котляр*

ВИНИПЛАСТ, см. *Поливинилхлорид.*

ВИННЫЕ КИСЛОТЫ (дигидроксиянтарные к-ты), мол. м 150,09; бесцв. кристаллы. Существует в виде трех стереоизомеров и рацемата (виноградной к-ты, см. ниже)



D-виниая к-та L-виниая к-та мезовинная к-та

D-Винная к-та (виннокаменная к-та, винная к-та) – т. пл. 170 °С, d_4^{20} 1,7598; $[\alpha]_D^{20}$ +11,98° (H_2O), $[\alpha]_D^{20}$ +0,46° (CH_3OH); K_1 $1{,}3\cdot10^{-3}$, K_2 $6{,}9\cdot10^{-5}$ (25 °С); р-римость (г в 100 г р-рителя): в воде – 139,44, этаноле – 20,40 (18 °С); раств. в ацетоне При пиролизе D-винной к-ты образуются пировиноградная $CH_3COCOOH$ и пировинная (метилянтарная) $HOOCCH(CH_3)CH_2COOH$ к-ты, CO_2. Она восстанавливается до янтарной к-ты, восстанавливает аммиачный р-р $AgNO_3$ до Ag; в щелочной среде растворяет $Cu(OH)_2$ с образованием прозрачного ярко-синего р-ра – реактива Фелинга. Получают D-винную к-ту действием минер. к-т на ее кислую К-соль (винный камень), образующуюся при брожении виноградного сока. D-Винную к-ту применяют в пищ. пром-сти, медицине, для произ-ва ее эфиров и солей, наз. тартратами. О применении последних см. таблицу.

D,L-Винная к-та (виноградная к-та) из воды кристаллизуется в виде дигидрата $2C_4H_6O_6\cdot2H_2O$ (т. пл. 73 °С), из спирта – в безводной форме (т. пл. 205 °С); K_1 $1{,}02\cdot10^{-3}$, K_2 $4{,}0\cdot10^{-5}$ (25 °С); р-римость дигидрата (г в 100 г р-рителя): в воде – 20,6, этаноле – 2,08 (15 °С), эфире – 1,08.

СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТАРТРАТОВ

Тартраты	Св-ва	Применение
Аммония $C_4H_4O_6(NH_4)_2$	Разлагается не плавясь, раств в воде (6,3 г в 100 г при 15°С), этаноле	Разрыхлитель теста, компонент паст для печатания по шелковым и шерстяным тканям
Бария $C_4H_4O_6Ba$	Не раств в воде, этаноле, ПДК 0,5 мг/м^3	Компонент пиротехн составов (окрашивает пламя в зеленый цвет)
Калия гидротартрат (винный камень) $C_4H_5O_6K$	Р-римость в 100 г воды D-изомера – 36 г (10°С), рацемата – 0,42 г (25°С), не раств в этаноле, уксусной к-те	Для получения чистой виниокаменной к-ты, тартратов др металлов, протрава при крашении тканей, компоиент ванн при гальванич лужении и серебрении металлов, для чистки латуни и травления алюминия, разрыхлитель теста
Калия $C_4H_4O_6K_2\cdot 0{,}5H_2O$	Т. разл > 200 С, раств в воде, не раств в этаноле	В произ-ве калиевых солеи др кислот, а также лек. ср-в
Кальция $C_4H_4O_6Ca\cdot4H_2O$	Т пл 200°С (с обезвоживанием), раств в HCl, плохо – в воде	В произ-ве винной к-ты, компоиент ванн для электролитич полировки Cu и ее сплавов, Al и Fe
Натрия гидротартрат $C_4H_5O_6Na\ H_2O$	Раств в воде, плохо – в этаноле	Реагент для определения ионов K^+, в произ-ве шипучих напитков
Натрия $C_4H_4O_6Na_2\ 2H_2O$	Т. пл 57°С, при 154°С обезвоживается, р-римость в 100 г воды 29 г (6°С) и 66 г (43°С)	Эмульгатор в сыроваренной промсти, в произ-ве лек ср-в
Строиция $C_4H_4O_6Sr\cdot4H_2O$	Плохо раств в воде	Компонент пиротехн составов (окрашивает пламя в красный цвет)
Диэтилтартрат $C_4H_4O_6(C_2H_5)_2$	Т пл 17°С, т кип 280°С 150°С/11 мм рт ст, d_4^{20} 1,2036, n_D^{25} 1,4454. раств в этаноле, эфире, хуже – в воде, т всп. 152°С	Р-ритель нитроцеллюлозы, прир и синтетич смол пластификатор для ацетата целлюлозы, полиметакрилатов, феноло-формальд смол

При нагр. до 130 °С с соляной к-той виноградная к-та частично превращ. в мезовинную. Виноградная к-та образуется в смеси с мезовинной при кипячении р-ра D-виниой к-ты со щелочью, при окислении фумаровой или сорбиновой к-ты действием $KMnO_4$, при восстановлении глиоксиловой к-ты Zn в уксусной к-те.

Мезовинная к-та (антивинная к-та) – т. пл. 140 °С; d_4^{20} 1,666; K_1 $6{,}0\cdot10^{-4}$, K_2 $1{,}4\cdot10^{-5}$ (25 °С). Образует моноги-

драт $C_4H_6O_6 \cdot H_2O$; р-римость в 100 г воды 125 г. Кислая К-соль мезовинной к-ты очень хорошо раств. в воде. Образуется мезовинная к-та при продолжит. кипячении всех форм В. к. в р-рах едких щелочей, при окислении малеиновой к-ты ($KMnO_4$ либо OsO_4) или фенола ($KMnO_4$).

L-Винную к-ту получают расщеплением виноградной к-ты.

Лит.: Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х., Органическая химия, пер. с нем., М., 1979; Терней А., Современная органическая химия, пер. с англ., т. 1, М., 1981, с. 120–66; Органическая химия, пер. с англ., т. 4, М., 1983, с. 175.

Т. Е. Баева.

ВИНОГРА́ДНАЯ КИСЛОТА́, см. *Винные кислоты.*

ВИРИА́ЛЬНОЕ УРАВНЕ́НИЕ (от лат. vires – силы), ур-ние состояния реальных газов, представляющее собой разложение давления p или фактора сжимаемости pV/RT в ряд по отрицат. степеням молярного объема V (R – газовая постоянная, T – т-ра):

$$p = \frac{RT}{V}\left[1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \ldots\right],$$

где B_2, B_3, ... – т. наз. вириальные коэффициенты (B_2 – второй, B_3 – третий и т. д.). Впервые В. у. было получено на основе теоремы вириала, откуда и название. Первый вириальный коэф. равен единице, поэтому для разреженных газов ($V \to \infty$), а также при $B_2 = B_3 = \ldots = 0$ В. у., ограниченное первым членом ряда, переходит в ур-ние состояния идеального газа $pV = RT$. Вириальные коэф. чистых газов являются ф-циями только т-ры T и не зависят от давления (плотности). Вириальные коэф. газовых смесей зависят от т-ры и состава. Второй вириальный коэф. газа при низких т-рах отрицателен, при высоких – положителен. Т-ра $T_Б$, при к-рой $B_2 = 0$, наз. точкой Бойля. В точке Бойля ур-ние состояния идеального газа применимо даже для умеренно плотных газов.

Статистич. физика позволяет вычислить вириальные коэф. и их температурную зависимость, если известен потенциал *межмолекулярного взаимодействия* для данного газа. При этом B_2 определяется взаимод. пар частиц, B_3 – одновременным взаимод. трех частиц и т. д. Однако надежные сведения о потенциале межмол. взаимод. весьма ограниченны, поэтому для расчетов вириальных коэф. на практике чаще всего используют соотношения, основанные на *соответственных состояний законе* и учитывающие критич. параметры в-ва. Экспериментально вириальные коэф. определяют по данным о $p-V-T$ зависимостях, вязкости газов и др.

В. у. применяют для описания газов малой и умеренной плотности, не превышающей 30–40% от критической. Для описания с помощью В. у. более плотных газов требуется вводить большое число членов ряда. При плотностях, соответствующих жидкому состоянию в-ва, вириальное разложение расходится. Для состояний вблизи критич. точки жидкость – газ В. у. в принципе непригодно, т. к. в этом случае зависимость термодинамич. св-в от т-ры и плотности (давления) не имеет аналит. выражения (см. *Критические явления*).

Лит. см. при ст. *Газы.*

М. А. Анисимов.

ВИРИ́РОВАНИЕ ФОТОГРАФИ́ЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕ́НИЯ, см. *Химико-фотографическая обработка фотоматериалов.*

ВИСБРЕ́КИНГ [от англ. vis(cosity) – вязкость, липкость, тягучесть и breaking – ломка, разрушение], один из видов термич. *крекинга.* Применяют для получения из гудронов гл. обр. *котельных топлив* (топочных мазутов). Процесс проводят в жидкой фазе при сравнительно мягких условиях: 440–500 °С, 0,5–3,0 МПа, время пребывания сырья в зоне р-ции от 2 до 30 мин и более. Осн. р-ции – расщепление парафиновых и нафтеновых углеводородов с образованием углеводородных газов и бензина, а также жидких фракций, кипящих в пределах 200–450 °С, и вторичных *асфальтенов.* Бензин и газ (суммарный выход обычно 7–12% от массы сырья) отделяют от парожидкостной смеси ректификацией; крекинг-остаток, кипящий выше 200 °С, представляет собой жидкое котельное топливо (выход ок. 90%). Газы направляют на газофракционирующую установку (см. *Газы нефтепереработки*), бензин после облагораживания с применением глубокого гидрирования и каталитич. риформинга используют как компонент автомобильного топлива.

В ряде случаев из крекинг-остатка в спец. испарителе выделяют газойлевые фракции (пределы кипения 200–360 и 360–450 °С; выход 20–45% по массе). Первая фракция после гидроочистки служит дизельным топливом. При этом для обеспечения заданной вязкости котельного топлива оставшуюся часть крекинг-остатка разбавляют, напр., газойлем каталитич. крекинга.

Осн. реакц. аппарат установки В. – трубчатая печь. В случае осуществления процесса при пониж. т-рах (440–460 °С), когда требуемой степени конверсии сырья достигнуть в печи не удается, предусматривают дополнит. реакц. камеру. Благодаря значит. объему последней (30–50 м^3) парожидкостная смесь «вызревает» в ней заданное время, что позволяет углубить В.

Лит.: Смидович Е. В., Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов, 3 изд., М., 1980.

Д. М. Соскинд.

ВИСКО́ЗА, см. *Вискозные волокна.*

ВИСКОЗИМЕТРИ́Я (от лат. viscosus – клейкий, вязкий и греч. metréō – измеряю), совокупность методов измерения *вязкости* жидкостей и газов. При абс. измерениях проводят независимые параллельные определения касательного напряжения τ и скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при течении исследуемой среды; вязкость η вычисляют по ф-ле $\eta = \tau/\dot{\gamma}$. При относит. измерениях результаты определения параметра, зависящего от вязкости, сравнивают с результатом, полученным при аналогичной процедуре определения того же параметра для жидкости (или газа) известной вязкости. В случае неньютоновских жидкостей определяемая величина η наз. эффективной или кажущейся вязкостью (т. к. она зависит от τ и $\dot{\gamma}$). При этом измерения необходимо выполнять при разл. скоростях деформации. Ниж. предела изменения скорости не существует; верх. предел связан с возникновением неустойчивости потока, напр. для маловязких сред – с появлением инерц. турбулентности, для полимерных систем – с упругими деформациями.

В. основывается на двух эксперим. принципах: измеряется сопротивление движению, обусловленное вязкостью среды, либо при протекании исследуемого в-ва в канале той или иной геометрич. формы, либо при движении твердого тела в среде, вязкость к-рой определяют. Наиб. распространены капиллярная, ротационная, вибрационная В., метод падающего шарика, пенетрация и пластометрия.

В капиллярной В. измеряют перепад давления Δp между концами капилляра и соответствующую объемную скорость истечения Q при ламинарном течении исследуемой жидкости через капиллярный канал длиной L с известной и постоянной формой поперечного сечения. Обычно применяют цилиндрич. трубку с внутр. радиусом R. Вязкость рассчитывают по ф-ле Гагена – Пуазейля: $\eta = \Delta p \pi R^4/8QL$. Реже используется плоскощелевой канал шириной b и высотой δ; тогда $\eta = \Delta p b \delta^3/6QL$. Для ньютоновской жидкости $\Delta p/Q = \text{const}$ и, следовательно, $\eta = \text{const}$; для неньютоновской жидкости эффективная вязкость зависит от условий эксперимента. Обычно измеряют Q при $\Delta p = \text{const}$ (метод постоянного давления) либо Δp при $Q = \text{const}$ (метод постоянного расхода), хотя есть приборы, в к-рых в ходе эксперимента непрерывно изменяется как Δp, так и Q. При измерении вязкости газов учитывают изменение давления вдоль капилляра (в случае практически несжимаемых жидкостей влиянием давления можно пренебречь).

Часто используют вариант капиллярной В., в к-ром характеристикой вязкости служит продолжительность истечения определенного (стандартизованного) объема жидкости под действием собственного веса через калиброванный капилляр. С помощью этого метода определяют вязкость не-

фтепродуктов, молекулярную массу полимеров и т. д. Поскольку сопротивление протеканию среды по капилляру зависит не только от ее вязкости, в ф-лы, используемые для расчета η, вводят поправки, к-рые учитывают возможные погрешности, связанные, напр., с изменением кинетич. энергии струи, с накоплением упругой энергии, разогревом системы.

В ротационной В. измеряют крутящий момент M и угловую скорость вращения ω. В одном из осн. вариантов метода слой исследуемой жидкости высотой H находится между двумя коаксиальными цилиндрами с внутр. радиусами R_i и R_0 ($R_i < R_0$), к-рые вращаются один относительно другого. Вязкость вычисляется по ф-ле Маргулеса: $\eta = M(\varepsilon^2 - 1)/4\pi H \varepsilon^2 \omega$, где $\varepsilon = R_0/R_i$. Обычно зазор между цилиндрами мал $[(R_0 - R_i)/R_0 \ll 1]$, что обеспечивает однородность условий деформирования в исследуемом образце. В этом осн. преимущество ротационной В. перед капиллярной, поскольку в капилляре неизбежно распределение скоростей и напряжений по радиусу канала. Если наружный цилиндр отсутствует ($R_0 \to \infty$), вязкость вычисляют по ф-ле: $\eta = M/4\pi H R_i^2 \omega$. Образец можно помещать также между конусом и плоскостью, между двумя конусами или сферами. Для ньютоновских жидкостей $M/\omega = \text{const}$. При расчете η вводят всевозможные поправки, в первую очередь на краевые эффекты.

Вибрационная В. основана на измерении сопротивления колебательному (с постоянной частотой) движению тела в исследуемой среде. Часто определяют скорость затухания колебаний (или интенсивность поглощения энергии колебаний). Этот метод особенно удобен для измерения вязкости расплавов металлов и солей при высоких т-рах и других сред, в к-рых колебания затухают сравнительно медленно.

В лаб. практике распространен простой метод падающего шарика, основанный на измерении скорости U равномерного падения шарика в исследуемой среде. Вязкость вычисляют по ф-ле Стокса: $\eta = 2/9(d_1 - d_2)gR^2/U$, где d_1 и d_2 – соотв. плотности материала, из к-рого изготовлен шарик, и среды, R – радиус шарика, g – ускорение своб. падения. При этом необходимо вводить поправки на инерц. эффект и на влияние стенок сосуда, в к-ром производятся измерения. В разл. вариантах этого метода вместо шарика используют тела иной формы (напр., цилиндр), исследуют не своб. падение, а скатывание шарика по стенке цилиндрич. трубки (относит. метод). Метод особенно удобен для измерения вязкости под давлением.

Для измерения вязкости высоковязких сред применяют методы пенетрации и пластометрии. В первом случае в среду вдавливают твердое тело (напр., конус, цилиндр, сферу) и по скорости его движения или величине приложенного усилия судят о вязкости. В методах второй группы исследуют: сдвиговое течение жидкости между двумя плоскопараллельными пластинками, смещающимися одна параллельно другой; растекание жидкости при сдавливании двух плоскопараллельных пластинок («сжимающие пластометры»); т. наз. телескопич. сдвиг, состоящий в том, что исследуемую жидкость помещают между соосными цилиндрами, один из к-рых движется вдоль их общей оси. Во всех пластометрич. методах о вязкости судят по отношению силы, вызывающей движение твердого тела, к скорости его движения.

Для высоковязких неньютоновских сред измеряют также продольную вязкость λ, равную отношению растягивающего напряжения к градиенту скорости при одноосном растяжении образца. В случае ньютоновских жидкостей нет необходимости специально определять продольную вязкость, т. к. для них выполняется закон Трутона: $\lambda = 3\eta$.

Очень широкий диапазон значений вязкости (от $\sim 10^{-5}$ Па·с у газов до $\sim 10^{12}$ Па·с у стеклующихся жидкостей), необходимость выполнения измерений при разных т-рах и давлениях, а также для сред с разл. св-вами (сжиженные газы, агрессивные к-ты и щелочи, расплавленные металлы и соли, полимеры, коллоидные системы и др.) обусловливают огромное разнообразие конструкций вискозиметров. В. часто сочетается с измерениями др. реологич. св-в жидкостей (см. *Реология*).

При прецизионных измерениях вязкости погрешность может составлять 0,1%; в большинстве случаев погрешность $\sim 1\%$; в техн. приложениях допускаются еще более грубые измерения. Поверку вискозиметров (т. е. установление правильности градуировочных характеристик или их возобновление) обычно проводят с помощью относит. измерений с использованием стандартных жидкостей известной вязкости. Наиб. точный эталон в В. – дистиллированная вода, вязкость к-рой при 20 °С составляет 1,002 мПа·с.

Лит.: Малкин А. Я., Чалых А. Е., Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения, М., 1979.

А. Я. Малкин.

ВИСКО́ЗНЫЕ ВОЛО́КНА (от лат. viscosus – клейкий, вязкий), искусств. волокна, формуемые из вискозы – конц. р-ра Na-соли ксантогената целлюлозы в разб. р-ре NaOH.

Получение вискозы. Исходное сырье для ее произ-ва – древесная целлюлоза (Ц.), содержащая 95–99% высокомол. волокнообразующей фракции со степенью полимеризации 800–1100. Осн. стадии процесса: получение щелочной Ц., синтез ксантогената, его растворение, подготовка вискозы к формованию.

Первая стадия процесса включает: 1) обработку Ц. 18–20%-ным водным р-ром NaOH (мерсеризация) в течение 5–15 мин при 45–60 °С и жидкостном модуле (отношение объема р-ра NaOH к массе Ц.) в пределах 14–40; в результате мерсеризации создаются условия, при к-рых получают р-римый ксантогенат; 2) удаление из образовавшейся суспензии (пульпы) избытка р-ра NaOH на отжимном прессе; при этом получают продукт, содержащий 30–32% Ц. и 16–17,5% NaOH; 3) измельчение щелочной Ц.; 4) окислит. деструкция (предсозревание) щелочной Ц. под действием O_2 воздуха до степени полимеризации 400–600. Производительность установок 25–50 т/сут.

Ксантогенат образуется из щелочной Ц. в результате р-ции:

$$[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OH\cdot NaOH)_x]_n + CS_2 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows [C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OC\begin{smallmatrix}\nearrow S\\ \searrow SNa\end{smallmatrix})_x]_n + xH_2O$$

($x = 0{,}45 - 0{,}65$). Кол-во CS_2 составляет 28–50% от массы Ц.; до 30% CS_2 расходуется на побочные процессы, к-рые м. б. выражены суммарным ур-нием:

$$3CS_2 + 6NaOH \rightleftarrows Na_2CO_3 + 2Na_2CS_3 + 3H_2O$$

При взаимод. Na_2CS_3 с NaOH и O_2 воздуха образуется сложная смесь сернистых соед. Na (сульфид, полисульфид, сульфит, тиосульфат и др.).

Из-за токсичности и взрывоопасности CS_2 процесс осуществляют в герметичных аппаратах (ксантогенаторах) емкостью ок. 30 м^3 при разрежении и в среде N_2. Продолжительность р-ции 60–90 мин, ее начальная т-ра 22–26 °С, конечная – 28–35 °С.

Техн. ксантогенат Ц. – комкообразная оранжевая масса. Для его растворения в ксантогенатор добавляют разб. р-р щелочи, образующуюся пульпу пропускают через диспергирующие устройства и выгружают в аппарат с вертикальной мешалкой (т. наз. растворитель). Продолжительность растворения (обычно 2–2,5 ч при 12–20 °С) и кач-во вискозы зависят от степени измельчения частиц ксантогената (их размер не должен превышать 3 мм).

Получаемая в результате растворения ксантогената вискоза – оранжевая прозрачная жидкость с вязкостью 4–30 Па·с. Ее состав (% по массе): Ц. – 6–10, NaOH – 5–7, сернистые соед. – 3,5–4, вода – 80–85. Вискоза содержит, кроме того, 0,01–0,02% дисперсных примесей, попадающих в р-р из сырья, а также диспергированный и растворенный воздух (соотв. 10–15 и 0,8–1,0% по объему). Воздух удаляют до его остаточного содержания 0,15–0,3%, примеси отфильтровывают.

УСЛОВИЯ ФОРМОВАНИЯ И СВОЙСТВА ВИСКОЗНЫХ ВОЛОКОН

Показатель	Штапельное волокно			Нить		
	обычное	высокомодульное	полинозное	текстильная	техн. (кордная)	полинозная
Содержание в вискозе, % по массе						
целлюлозы	8,5–10,0	6,5–7,5	4,5–5,5	7,5–8,5	6,3–7,5	6,0–6,5
NaOH	5,5–6,5	6,0–7,0	3,5–4,0	6,0–6,5	5,8–6,5	5,8–6,3
Расход CS_2 на ксантогенирование, % от массы целлюлозы	28–34	38–40	42–50	28–34	38–42	42–46
Состав осадительной ванны, г/л						
H_2SO_4	110–150	65–85	20–27	120–140	60–80	900–1100
$ZnSO_4$	5–15	35–55	0,5–1,5	12–16	60–90	0,5–5,0
Na_2SO_4	250–300	135–160	60–90	280–320	160–220	60–120
Т-ра осадительной ванны, °С	45–55	30–45	18–25	45–55	50–60	18–25
Скорость формования, м/мин	45–80	22–33	13–22	80–120	35–55	40–50
Вытяжка нитей, %	20–40	100–130	120–160	16–22	90–105	90–120
Св-ва волокон (нитей)						
набухание в воде, % по массе	110–120	70–80	65–70	110–120	65–70	60–65
р-римость в 6%-ном р-ре NaOH, % по массе	20–24	4–8	2–3	20–24	10–14	1,5–2,0
линейная плотность, текс	0,17–0,50	0,13–0,31	0,13–0,17	0,25–0,40	0,11–0,17	0,05–0,10
мех. св-ва при 20°С и относит. влажности воздуха 65%						
прочность, сН/текс	19–22	30–32	34–40	15–17	38–45	45–55
относит. удлинение, %	20–26	18–22	10–14	20–26	10–14	6–8
мех. св-ва в мокром состоянии						
прочность, сН/текс	8,5–10,0	18–20	26–28	7,5–8,5	23–27	34–41
относит. удлинение, %	24–27	20–24	12–15	22–28	14–18	7–9
модуль упругости, сН/текс	25–35	75–90	180–250	20–25	50–60	250–350

При подготовке вискозы к формованию происходят изменения ее хим. состава (**созревание**): в макромолекуле Ц. более равномерно распределяются ксантогенатные группы (это обусловливает снижение вязкости вискозы на 10–15%), уменьшаются степень замещения Ц. и кол-во свободных NaOH и CS_2, увеличивается содержание побочных сернистых соед., снижается устойчивость к коагуляции и др.

Формование волокон. В. в. формуют по мокрому способу через фильеры с диаметром отверстий 40–100 мкм. Осадительная ванна – водный р-р, содержащий H_2SO_4, $ZnSO_4$ и Na_2SO_4 (см. табл.). При формовании штапельного волокна число отверстий в фильере составляет 10 000–120 000, текстильных и техн. нитей – соотв. 12–100 и 720–2200. Струи, выходящие из фильеры, осаждаются (коагулируют) вследствие нейтрализации щелочи, образования цинк – ксантогенатных связей и десольватирующего действия электролитов, особенно Na_2SO_4. Введение в вискозу и (или) в осадительную ванну модификаторов, напр. полиэтиленоксида, способствует получению волокон однородной структуры (в поперечном срезе волокон, полученных без модификатора, м. б. выделены оболочка и ядро). Свежесформованные В. в. представляют собой гель гидратцеллюлозы, содержащий до 80% воды.

Штапельное волокно формуют на агрегатах непрерывного действия производительностью 25–60 т/сут. Жгуты нитей, выходящие из осадительной ванны, принимают на прядильные диски, откуда их собирают в общий жгут, имеющий форму ленты. Жгут, пропущенный через водную пластификационную ванну с т-рой 95 °С, содержащую 1–2% H_2SO_4 и до 1,5% $ZnSO_4$, принимают на вытяжные вальцы. При этом окончательно разлагается ксантогенат (т. наз. *довосстановление* Ц.), отгоняется CS_2, происходят ориентационная вытяжка и термофиксация волокна. Заключительные операции: резка жгутов на отрезки (штапельки) длиной 36–80 мм, обработка волокон острым паром, промывка водой, удаление серы действием разб. р-ра NaOH, отбеливание при помощи NaClO или H_2O_2, авиважная обработка, рыхление, сушка, упаковка.

Текстильные нити получают на машинах периодич. действия. Нить, сформованную и вытянутую между прядильными дисками, принимают на центрифугу, вращающуюся с частотой 8000 $с^{-1}$. В корзине (кружке) центрифуги образуется «кулич» массой 0,8–1,2 кг. «Куличи» собирают в пакеты, промывают, отделывают, сушат и перематывают на бобины массой 2–3 кг, к-рые направляют потребителю.

Техн. нити, не требующие полного цикла отделки, изготовляют обычно на вертикальных или горизонтальных машинах непрерывного действия. При использовании машин первого типа довосстановление, промывку, авиважную обработку и сушку осуществляют на парных вращающихся роликах с непараллельным расположением осей, что обусловливает спиральное движение нити. В случае применения горизонтальных машин нити обрабатывают в 3–5 последовательно установленных желобах и сушат на барабанах.

Свойства волокон. В. в. гигроскопичны, устойчивы к большинству орг. р-рителей, раств. в ДМСО в присут. формальдегида, в ДМФА – в присут. N_2O_4, в четвертичных аммониевых основаниях и др. Они разрушаются в конц. минеральных к-тах, р-рах щелочей, окислителях, под воздействием аэробных и анаэробных бактерий, грибков, термитов, но не подвержены действию моли. При нагр. (180–200 °С) и действии УФ-лучей В. в. деструктируются, при 180 °С легко загораются. Окрашивают В. в. обычно в массе (кубозолями, орг. пигментами и др.; см. *Крашение волокон*).

Недостатки В. в., ограничивающие применение штапельного волокна в смеси с хлопком: сравнительно низкая прочность, значительная ее потеря в мокром состоянии (до 55%), большая усадка тканей (до 16%). Этих недостатков лишены штапельные В. в. хлопкоподобного типа – высокомодульное и полинозное.

Высокомодульное волокно (сиблон, аврал, винцел, ленцинг-333) по прочности превосходит обычное штапельное в 1,6 раза, в мокром состоянии – в 2 раза (по модулю упругости – в 2,5–3 раза), устойчиво к действию щелочей и окислителей. Такое улучшение св-в достигается благодаря применению высококачеств. сырья, увеличению кол-ва CS_2 при ксантогенировании, применению модификаторов, использованию вискозы с меньшим содержанием Ц., снижению скорости формования, увеличению содержания $ZnSO_4$ в осадительной ванне и большей вытяжке сформованных волокон.

Полинозное волокно, к-рое по прочностным и усталостным характеристикам еще ближе к хлопку, чем высокомодульное, обладает большей хрупкостью. Технология его произ-ва сложнее, чем обычного штапельного и высокомодульного, т. к. связана с переработкой высоковязкой вискозы и применением больших кол-в CS_2.

Для получения тканей с улучшенными св-вами (напр., драпируемостью, накрашиваемостью) штапельным волокнам иногда придают извитость или пористость. Первая достигается вытяжкой и последующей усадкой волокон с несимметричным поперечным сечением, вторая – введением в вискозу 3–5% Na_2CO_3, к-рый разлагается при нейтрализа-

ции с выделением CO_2, служащего порообразователем. Гигроскопичность волокон м. б. улучшена их карбоксилированием, оксиэтилированием, прививкой акриловой к-ты.

Применение волокон. Обычное штапельное В. в. добавляют к синтетич. волокнам для улучшения санитарно-гигиенич. св-в изделий, к хлопку (до 10%) – для снижения обрывности нитей при прядении. В чистом виде его используют в произ-ве штапельных тканей, мед. ваты (в последнем случае волокно подвергают более тщательной отделке и обязательному отбеливанию). Из смеси хлопка с 33–50% высокомодульного волокна вырабатывают ткани и трикотаж, сохраняющие св-ва хлопковых, но превосходящие их по накрашиваемости, из смеси тонковолокнистого хлопка с полинозным волокном – бельевые и сорочечные ткани, трикотаж.

Произ-во вискозных нитей непрерывно сокращается. Текстильные нити, используемые для изготовления трикотажного нижнего белья, подкладочных тканей, заменяют полиэфирными, техн. нити (гл. обр. кордные для шин) – полиамидными и др. синтетическими, превосходящими вискозные по прочностиым и усталостным св-вам.

Мировое произ-во В. в. ок. 3,2 млн. т/год (1985).

Технол. процесс получения В. в. связан с применением больших кол-в CS_2 и $ZnSO_4$ (соотв. 120–400 и 20–120 кг на 1 т волокна). Это обусловливает сильную загазованность и загрязнение окружающей среды. Несмотря на то, что на совр. предприятиях осуществлен ряд мер по улавливанию выделяющихся газов, регенерации CS_2 (до 70% от расходуемого на ксантогенирование), улавливанию $ZnSO_4$ из промывных вод при помощи ионообменных смол, проблема обезвреживания вискозного произ-ва еще сохраняет свою актуальность.

Лит · Серков А. Т., Вискозные волокна, М., 1981; Масленников К. Н. [и др.], «Хим. волокна», 1981, № 1, с. 6–13.

А. Т. Серков.

ВИСМУТ (нем. Wismut; лат. Bismuthum) Bi, хим. элемент V гр. периодич. системы; ат. н. 83, ат. м. 208,9804. В природе один стабильный изотоп ^{209}Bi. Короткоживущие радиоактивные изотопы с мас. ч. от 210 до 215 и периодами полураспада от 2 мин до 5 сут – члены прир. радиоактивных рядов. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для В. $3{,}4 \cdot 10^{-30}$ м^2. Конфигурация внеш. электронной оболочки $6s^2 6p^3$; степени окисления +3, +5 и −3, очень редко +1 и +2; энергия (эВ) ионизации при последоват. переходе от Bi^0 к Bi^{5+}: 7,289, 16,74, 25,57, 45,3 и 56,0; сродство к электрону 0,7 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,9; атомный радиус 0,182 нм, ионные радиусы (в скобках указаны координац. числа) 0,110 нм (5), 0,117 нм (6), 0,131 нм (8) для Bi^{3+}, 0,090 нм (6) для Bi^{5+}, 0,213 нм для Bi^{3-}.

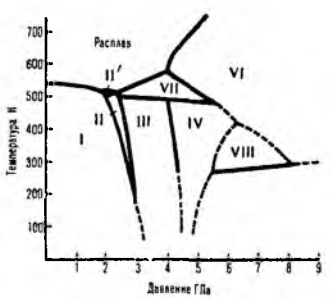


Диаграмма состояния висмута при высоких давлениях. Пунктирные линии – приблизительные границы областей существования фаз

Содержание В. в земной коре $2 \cdot 10^{-5}$% по массе, в морской воде – $2 \cdot 10^{-5}$ мг/л. Важнейшие минералы – висмутин Bi_2S_3, самородный Bi, козалит $Pb_2Bi_2S_5$, тетрадимит Bi_2Te_2S, бисмит Bi_2O_3, бисмутин $Bi_2CO_3(OH)_4$. Собственно висмутовые руды редки. Обычно В. добывают из свинцовых, медных, оловянных, вольфрамовых и др. руд.

Свойства. В. – серебристо-серый металл с розоватым оттенком. Имеет грубозернистое строение. Может существовать в неск. кристаллич. модификациях (см. рис., табл.); при атм. давлении устойчива только модификация I, к-рая при

ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ ВИСМУТА

Показатель	I	II	VI	VII
Кристаллич. решетка	Ромбоэдрич.	Моноклинная	Кубич.	Тетрагон.
Пространств. группа	$R3m$	$C2m$	$Im3m$	—
Параметры: a, нм	0,4746	0,6674	0,3800	0,657
b, нм	—	0,6117	—	—
c, нм	—	0,3304	—	0,568
угол, градусы	57,23 (α)	110,33 (β)	—	—
Число формульных единиц в ячейке	2	4	2	8

2,57 ГПа и 25 °С переходит в II, при 2,72 ГПа – в III, при 4,31 ГПа – в IV, ок. 5 ГПа – в V, при 7,74 ГПа – в VI, при 30 ГПа – в IX.

Для В. т. пл. 271,4 °С (модификация I), т. кип. 1564 °С; плотн. 9,80 г/см^3, жидкого 10,27 г/см^3 (271 °С); C_p^0 26,0 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 11,0 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 177,0 кДж/моль; S^0_{298} 56,9 Дж/(моль·К); ур-ния температурной зависимости давления пара: над твердым В. $\lg p(\text{гПа}) = 9{,}285 - 9725/T - 0{,}240 \lg T + 1{,}180\,T$, над жидким $\lg p(\text{гПа}) = 7{,}516 - 8929/T - 0{,}117 \lg T$; температурный коэф. линейного расширения $12{,}8 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$ (283 К); теплопроводность 8,41 Вт/(м·К) при 293 К; ρ $109 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, при т-ре плавления ρ твердого В. $267 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, жидкого $127 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, температурный коэф. ρ $4{,}2 \cdot 10^{-3}$ К$^{-1}$ (273 К); т-ра перехода в сверхпроводящее состояние ~ 7 К; стандартный электродный потенциал 0,2 В; диамагнитен, магн. восприимчивость $-1{,}340 \cdot 10^{-9}$. Твердость по Моосу 2,5, по Бринеллю 89 МПа; $\sigma_{раст}$ 33,6 ГПа, $\sigma_{сж}$ 14,7 МПа. В. хрупок, но при 225–250 °С может подвергаться пластич. деформации.

В сухом воздухе В. устойчив, во влажном постепенно покрывается буроватой пленкой оксидов. Заметное окисление начинается ок. 500 °С. Выше 1000 °С В. горит голубоватым пламенем с образованием Bi_2O_3 (см. *Висмута оксиды*). Не реагирует с H_2, C, N_2, Si. Жидкий В. незначительно растворяет фосфор. При сплавлении В. с серой образуется Bi_2S_3, с Se и Te – соотв. селениды и теллуриды. При нагр. он взаимод. с галогенами (см. *Висмута галогениды*). С большинством металлов при сплавлении образует интерметаллич. соед. – висмутиды, напр. Na_3Bi, Mg_3Bi. Не реагирует с соляной к-той и разб. H_2SO_4. С азотной к-той образует нитрат, с конц. H_2SO_4 при нагр. – гидросульфат $BiH(SO_4)_2$. Соли В. легко гидролизуются. Осаждение гидроксисолей В. начинается при pH ~ 1,6, полное осаждение достигается при pH 4,8. Исключением являются перхлоратные р-ры из-за высокой р-римости гидроксиперхлората $Bi(OH)_2ClO_4$. В структуре гидроксосолей (устар. – соли висмутила) присутствуют октаэдрич. ионы $[Bi_6O_6]^{6+}$, $[Bi_6O_4(OH)_4]^{6+}$ и $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$.

Важнейшим соед. В. посвящены спец. статьи. Ниже приводятся сведения о нек-рых других соед. этого элемента.

Нитрат существует в виде $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ – бесцв. кристаллы с т. пл. 75 °С и плотн. 2,8 г/см^3. В воде раств. инконгруэнтно с образованием осадка гидроксинитрата $Bi(OH)_2NO_3$. Устойчив в разб. р-рах HNO_3. Хорошо раств. в эфире и ацетоне. Гидроксинитрат – бесцв. кристаллы с перламутровым блеском; при 400–450 °С разлагается до Bi_2O_3; не раств. в воде, легко раств. в к-тах. Вяжущее и антисептич. ср-во.

Сульфат $Bi_2(SO_4)_3$ – бесцв. кристаллы; образует три- и гептагидраты. Так же, как гидросульфаты и гидроксисульфаты, мало раств. в воде (не более 0,3% по массе в пересчете на Bi_2O_3); выше ~ 400 °С разлагается с образованием оксисульфатов.

При сплавлении Bi_2O_3 и SiO_2 образуются ортосиликат $Bi_4(SiO_4)_3$ (т. пл. 1020 °С), отвечающий по составу минералу эвлитину, и оксисиликат (силикосилленит) $Bi_{12}SiO_{20}$ (т. пл. 880 °С). Эти соед. благодаря их пьезоэлектрич. и электрооптич. св-вам применяют в радиоэлектронике. Они м. б. синтезированы также гидротермальным путем из оксидов в р-рах щелочей.

Сесквиселеиид Bi_2Se_3 и сесквителлурид Bi_2Te_3 по св-вам напоминают Bi_2S_3 (см. *Висмута сульфиды*). Кристаллизуются в ромбоэдрич. решетке (пространств. группа $R3m$, $z = 9$). Для Bi_2Se_3 $a = 0{,}418$ нм, $c = 2{,}87$ нм; т. пл. 706 °С; плотн. 7,66 г/см³; ур-ние температурной зависимости давления пара над твердым в-вом: $\lg p(\text{гПа}) = 12{,}347 - 11890/T$; $\Delta H^0_{\text{обр}}$ −140 кДж/моль; теплопроводность 0,025 Вт/(см·К); ширина запрещенной зоны 0,35 эВ; коэф. термоэдс ~300 мВ/К; подвижность электронов 600 см²/(В·с). Для Bi_2Te_3 $a = 0{,}438$ нм, $c = 3{,}04$ нм; т. пл. 586 °С; плотн. 7,859 г/см³; ур-ние температурной зависимости давления пара над твердым в-вом: $\lg p(\text{гПа}) = 11{,}175 - 10443/T$; C^0_p 124 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{\text{пл}}$ 118,6 кДж/моль, $\Delta H^0_{\text{обр}}$ −76,8 кДж/моль; S^0_{298} 251 Дж/(моль·К); теплопроводность 0,0175 Вт/(см·К); ширина запрещенной зоны 0,15 эВ; коэф. термоэдс +230 мВ/К; подвижность электронов 1150 см²/(В·с), подвижность дырок 440 см²/(В·с).

Получают Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 сплавлением элементов в кварцевом или графитовом тиглях в инертной атмосфере или под слоем флюса. Иногда сесквителлурид и его сплавы с сесквиселенидом производят горячим прессованием смеси порошков элементов с послед. отжигом. Используют их как материалы термоэлектрич. генераторов. Известны также низшие селениды и теллуриды общих ф-л $BiЭ_2$ (обладают широкими областями однородности), $Bi_2Э$ и др. Все они плавятся инконгруэнтно.

Получение. Содержание В. в рудах обычно составляет десятые или сотые доли процента (только для очень немногих месторождений – неск %) При переработке руд В. попадает в свинцовые, медные и др. концентраты. Из этих концентратов получают ок 90% всего добываемого В.

Осн. источник В. – свинцовые концентраты, получаемые при переработке свинцовых, а также свинцово-цинковых и др. полиметаллич. руд. Они содержат неск. сотых процента В, иногда – до 0,2%. При переработке этих концентратов В. почти полностью попадает в черновой свинец, из к-рого удаляется при его рафинировании. Обычно выделение В. из свинца производится действием Mg и Ca, при этом В. переходит в дроссы (*поверхностные слои*) в виде $CaMg_2Bi_2$. Известен также способ отделения В действием K и Mg Иногда применяют электролитич. рафинирование, при к-ром В переходит в шламы.

Дроссы для удаления Ca и Mg переплавляют под слоем щелочи с добавлением окислителя ($NaNO_3$) Обогащенный сплав обычно подвергают электролизу в кремнефторидной ванне с получением шламов, к-рые далее переплавляют на черновой В. Иногда для отделения Pb применяют обработку Cl_2. Предложен также электролиз в легкоплавких солевых расплавах с накоплением В. в анодном расплаве вплоть до получения чернового В

В медных концентратах содержание В. обычно составляет неск. тысячных процента, лишь изредка – десятые доли. При их переработке В концентрируется в пылях плавильных печей и конвертеров, откуда его извлекают восстановительной плавкой с содой и углем. Медно-висмутовые концентраты со сравнимым содержанием этих элементов перерабатывают гидрометаллургич путем. Выщелачивание производится при ~105 °С соляной к-той или H_2SO_4 с добавлением хлоридов металлов В. выделяют из р-ров гидролитич. осаждением (pH ~ 2,5) в виде окси- или гидроксихлоридов либо восстановлением железом в виде металла (цементация) Для отделения В от сопутствующих металлов м б использованы экстракция и ионный обмен Осадки оксихлорида переплавляют с добавлением соды и угля $4BiOCl + 2Na_2CO_3 + 3C \rightarrow 4Bi + 4NaCl + 5CO_2$

Собственно висмутовые концентраты (содержат обычно не более 3–5% В по массе, в редких случаях 30–60%) получают обогащением висмутовых руд флотацией и др способами Перерабатывают концентраты путем восстановительной плавки (*после обжига или агломерации*) либо осадительной плавки с добавлением металлич железа Известны содовая плавка ($4Bi_2S_3 + 12Na_2CO_3 \rightarrow 8Bi + 9Na_2S + 3Na_2SO_4 + 12CO_2$), а также щелочная с NaOH.

Рафинирование В. заключается в последоват. обработке его расплава: серой с добавлением угля (для удаления Fe и Cu); щелочью с добавлением окислителя или продувкой воздухом (для удаления As, Sb и Sn); цинком (для удаления Au и Ag); хлором (для удаления Pb и Zn). Применяют также электролитич. рафинирование как в водных р-рах [$BiCl_3$, $Bi_2(SiF_6)_3$], так и в солевых расплавах. Для получения В. высокой чистоты используют комбинацию разл. методов.

Определение. Качественно В. обнаруживают действием на его р-ры $CS(NH_2)_2$, KCNS (в обоих случаях происходит желтое окрашивание), пинхонина с KI (оранжевое), а также по ускорению восстановления солей Pb^{2+} станнатом Na_2SnO_2 (черный осадок). Количественно В. определяют: комплексонометрически в присут. пирокатехинового фиолетового, ксиленолового оранжевого или др. индикаторов; фотометрически с применением $CS(NH_2)_2$ или его производных (напр., *о*-толилтиокарбамида), дитизона, динафтилтиокарбазона и их производных.

Для отделения В. от сопутствующих элементов используют гидролитич. осаждение в виде гидроксисолей. В. может быть осажден из р-ров также в виде фосфата $BiPO_4 \cdot H_2O$, оксикарбоната $(BiO)_2CO_3 \cdot 0{,}5H_2O$, гидроксихромата $Bi(OH)CrO_4$ и др. Для отделения В. используют также осаждение купферoном, тионалидом, 8-гидроксихинолином, экстракцию аминами из солянокислого р-ра.

Применение. Металлич. В. – компонеит легкоплавких сплавов, припоев, баббитов и др., присадка к легко обрабатываемым сталям, др. сплавам, алюминию. Сплавы В. с Mn применяют для изготовления мощных постоянных магнитов.

Мировое произ-во В. (без СССР) ок. 2600 т/год (1982). Осн. производители – Австралия, Япония, Боливия, Перу.

В. известен с 18 в. Его хим. индивидуальность установлена в 1739 И Поттом.

Лит. Глембоцкий В А, Соколов Е. С., Соложенкин П М, Обогащение висмутсодержащих руд, Душ, 1972, Металлургия висмута, А.-А, 1973, Самсонов Г В., Абдусалямова М Н., Чериогоренко В Б., Висмутиды, К., 1977

П И Федоров

ВИСМУТА ГАЛОГЕНИ́ДЫ. Наиболее изучены тригалогениды $BiHal_3$ (см. табл.). Эти соед гидролизуются водой (BiF_3 – при кипячении), ее парами и влажным воздухом с образованием оксигалогенидов BiOHal; с галогенидами щелочных металлов и аммония образуют галогенвисмутаты(III): $M[BiHal_4]$, $M_2[BiHal_5]$, а также $M[Bi_3Hal_{10}]$ (Hal = F), $M_3[BiHal_6]$, $M_3[Bi_2Hal_9]$ (Hal = Cl, Br, I). $BiHal_3$ (кроме BiF_3) дают аддукты со многими орг. соединениями.

СВОЙСТВА ТРИГАЛОГЕНИДОВ ВИСМУТА

Соединение	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	Плотн., г/см³ (25°С)	C^0_p, Дж/(моль·К)	$\Delta H^0_{пл}$, кДж/моль	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(моль·К)
BiF_3	757	—	7,927	—	—	−904	—
$BiCl_3$	234	440	4 75	107	23 9	−379	174
$BiBr_3$	219	461	5,72	108 6	21,8	−276	190,4
BiI_3	408	542	5,64	—	39,2	−150	225

Трифторид BiF_3 – бесцв. кристаллы с ромбич решеткой ($a = 0{,}65614$ нм, $b = 0{,}70153$ нм, $c = 0{,}48414$ нм, $z = 4$, пространств группа *Pnma*), плохо раств в воде и фтористоводородной к-те (~10^{-3}% по массе), раств в муравьиной, пропионовой и молочной к-тах, образует моногидрат Получают взаимод Bi_2O_3 или $Bi(OH)_3$ с газообразным HF или его водными р-рами При гидролизе BiF_3 при нагр. или сплавлении его с Bi_2O_3 образуются фазы состава BiO_xF_{3-2x}, к-рые (при $0{,}02 \leqslant x \leqslant 0{,}17$) наряду с $M[BiF_4]$ (M = K, Rb) применяют как твердые электролиты в хим. источниках тока

Трихлорид $BiCl_3$ – бесцв, гигроскопичные кристаллы с кубич решеткой, раств в неорг и орг к-тах, этаноле, ацетоне, эфире, образует моногидрат Получают взаимод Bi с Cl_2 выше 200 °С, растворением Bi или Bi_2O_3 в соляной к-те с послед. упариванием р-ра и перегонкой. Применяют как

катализатор гидратации олефинов, присоединения HCl и хлорорг соед к олефинам, замещения с образованием C—C и C—Cl связей

Трибромид $BiBr_3$ – лимонно-желтые гигроскопичные кристаллы с моноклинной решеткой, раств в орг и неорг к-тах, ацетоне, жидком NH_3, в р-рах присоединяет Br_2, образуя $Bi(Br_3)_3$ и $Bi(Br_5)_3$ Получают взаимод Bi с жидким Br_2 или его парами (ок 250 °C) с послед перегонкой Применяют как катализатор присоединения HBr к ненасыщ орг соединениям.

Триодид BiI_3 – темно-красные кристаллы с металлич блеском, решетка гексагональная, хорошо раств в ацетоне, метаноле и этаноле, в р-рах присоединяет I_2, образуя $Bi(I_3)_3$ Получают взаимод Bi с I_2 при 150–180 °C с послед перегонкой Применяют в аналит химии для определения Cs

Известен также пентафторид BiF_5 – бесцв кристаллы, решетка тетрагональная, т пл 151 °C, т кип 230 °C, плотн 5,4 г/см³, легко гидролизуется, получают взаимод Bi или BiF_3 с F_2, сильный фторирующий агент

Оксигалогениды BiOHal – бесцв (кроме темно-оранжевого BiOI) кристаллы с тетрагон решеткой, пространств группа $P4/nmm$, $z = 2$, не раств в воде, термически неустойчивы (кроме BiOF)

Оксихлорид BiOCl – т пл 232,5 °C, т разл 575 °C, плотн 7,760 г/см³, $\Delta H^0_{обр}$ – 367 кДж/моль, раств в неорг к-тах Получают взаимод р-ра $Bi(NO_3)_3$ в разбавл HNO_3 с р-ром NaCl Применяют как компонент косметич ср-в В природе BiOCl – минерал бисмоклит

Оксибромид BiOBr – т разл 560 °C, плотн 8,106 г/см³, $\Delta H^0_{обр}$ – 297 кДж/моль Получают взаимод Bi_2O_3 с кипящим разб р-ром HBr, антисептич ср-во в ветеринарии

Оксиодид BiOI – т разл 300 °C, плотн 8,013 г/см³ Получают взаимод р-ра $Bi(NO_3)_3$ в ледяной CH_3COOH с KI и CH_3COONa Известны также оксигалогениды др составов, напр $Bi_4O_5Cl_2$, Bi_5O_7I

В твердом состоянии выделены $(Bi_9)_2[BiCl_5]_4[Bi_2Cl_8]$, Bi_6Hal_7 (Hal = Cl, Br), содержащие кластерный катион Bi_9^{5+} и Bi_4Hal_4 (Hal = Br, I) Известны газообразные моногалогениды BiHal

Лит см при ст *Висмут* *Г В Зимина Э Г Раков*

ВИСМУТА ОКСИДЫ. Сесквиоксид Bi_2O_3 – единственный устойчивый при нагр на воздухе В о Существует в двух стабильных (α и δ) и двух метастабильных (β и γ) модификациях (см табл) Для α Bi_2O_3 плотн 8,9 г/см³, C^0_p 114 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{обр}$ – 578 кДж/моль, S^0_{298} 151,6 Дж (моль К), теплопроводность ~0,8 Вт/(м К), ρ (Ом см), 2,34 10^8 (225 °C), 1,44 10^5 (424 °C), 6,01 10^3 (650 °C), полупроводник *p*-типа

Полиморфные превращ Bi_2O_3 сопровождаются выделением или поглощением O_2 и поэтому зависят от давления O_2 α-Форма характеризуется полной занятостью узлов кислородной подрешетки, при нагр частично теряет кислород, при ~727 °C превращ в δ-форму Bi_2O_{3-x} (x = = 0,045–0,37), ΔH^0 перехода 41 кДж/моль, т пл 825 С, плотн 8,2 г/см³, $\Delta H^0_{пл}$ 16,3 кДж/моль Нагретая в среде кислорода δ-форма (имеет вакантные узлы кислородной подрешетки) при охлаждении поглощает O_2, а при 635 °C превращ в γ-форму (Bi_2O_{3+x}), представляющую собой твердый р-р кислорода в Bi_2O_3 γ-Форма стабильна при комнатной т-ре, обладает пьезоэлектрич, электрооптич и акустооптич св-вами При охлаждении нагретои на воздухе δ-формы при ~646 °C образуется β-форма, к-рая при 620–605 С превращ в α-форму Увеличение парциального давления O_2 повышает т-ру этого перехода и сужает температурный интервал существования β-формы, она особенно устойчива, когда ее состав отвечает ф-ле $Bi_2O_{2,7-2,8}$ После плавления Bi_2O_3 в среде O_2 и последующего охлаждения образуется только γ-форма Влияние примесей нек-рых оксидов (напр, SiO_2, GeO_2, B_2O_3, ZnO) аналогично влиянию избытка кислорода

ХАРАКТЕРИСТИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ Bi_2O_3

Показатель	Модификации				
	α	σ	δ	γ	β
Цвет	Бледно желтый	Бледно желтый	Оранжевый	Ярко желтый	Ярко желтый
Кристаллич решетка	Псевдоромбич	Моноклинная	Кубич	Кубич	Тетрагон
Параметры решетки					
a им	0,585	0,585	0,566	1,076	0,385
b нм	0,8166	0,8166	—	—	—
c нм	1,3827	0,7510	—	—	1,225
β	—	112,95°	—	—	—
Пространств группа	$P2_1/c$	$P2_1/b$	$Pn3m$	$I23$	$I4/mm$
Число формульных единиц в ячейке	8	4	2	12	2

Сесквиоксид не раств в воде, плохо раств в р-рах щелочей, с к-тами образует соли Bi(III) При 450–550 °C реагирует с большинством оксидов, гидроксидов и карбонатов металлов с образованием сложных оксидов Получают взаимод $Bi(NO_3)_3$ с избытком щелочи Применяют как вяжущее и антисептич лек ср-во, флюс в произ-ве эмалей, керамики, фарфора, хрусталя, спец стекол Его используют для получения оксидов типа силленита, напр силикосилленита $Bi_{12}SiO_{20}$ (служат материалами элементов линий ультразвуковой задержки, модуляторов света и др в акустооптике и электрооптике) и эвлитина, напр $Bi_4Si_3O_{12}$ (материалы чувствительных элементов сцинтилляционных счетчиков) В природе – минерал бисмит

Монооксид BiO – черное твердое в-во, т пл ~902 °C, т кип ~1647 °C, плотн 7,15–7,20 г/см³, образуется при окислении кислородом Na_3Bi в жидком NH_3 Диоксид BiO_2 – коричневые кристаллы, плотн 5,6 г/см³, получают окислением $Bi(OH)_3$ в водном аммиаке Пентаоксид дивисмута Bi_2O_5 – коричневые или темно-красные кристаллы, плотн 5,10 г/см³, взаимод с соляной к-той с выделением Cl_2, с щелочами образует висмутаты, с водой не реагирует, сильный окислитель, образуется при окислении хлором суспензии Bi_2O_3 в водном р-ре KOH при нагр до ~100 °C

Известны также гемиоксид Bi_2O и оксиды Bi_6O_7, Bi_8O_{11}

Лит см при ст *Висмут.* *А А Маиер*

ВИСМУТА СУЛЬФИДЫ. Сесквисульфид (трисульфид дивисмута) Bi_2S_3 – серые кристаллы с металлич блеском, ромбич решетка ($a = 1,113$ нм, $b = 1,127$ нм, $c = 0,397$ нм, $z = 4$, пространств группа $Pbmn$), т пл 775 °C (под давлением), плотн 7,39 г/см³, ур-ния температурной зависимости давления пара над твердым в-вом $\lg p$(гПа) = 13,76 – – 12675/T, над жидким в-вом $\lg p$(гПа) = 8,00 – 6350/T, C^0_p 122,0 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{пл}$ 79,4 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 155,6 кДж/моль, S^0_{298} 200 Дж/(моль К), теплопроводность 0,0206 Вт/(см К), т-ра Дебая 435 К, твердость по Моосу 2,0–2,5 Обладает полупроводниковыми и термоэлектрич св-вами, ширина запрещенной зоны 1,2 эВ, подвижность электронов 200 см²/(В с), концентрация носителей тока 3 10^{18} см$^{-3}$, коэф термоэдс – 750 мВ/К При атм давлении начинает диссоциировать при 700 °C с образованием обедненного серой расплава В газовой фазе диссоциирует в осн на BiS и S Практически не раств в воде (2 10^{-5}% по массе) Из р-ров солей Bi под действием H_2S выделяется в виде темно-коричневого осадка Реагирует с горячей HNO_3, кипящей конц соляной к-той, конц H_2SO_4 (при нагр) р-рами $FeCl_3$ Начинает окисляться в токе O_2 ок 400 °C Встречается в природе в виде минерала висмутина

Получают Bi_2S_3 сплавлением Bi с S в кварцевых ампулах в инертной атмосфере Синтетич Bi_2S_3 – компонент термоэлектрич генераторов Висмутин – сырье для получения Bi

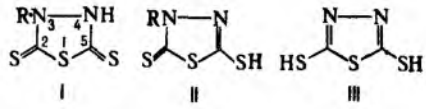
При сплавлении с сульфидами др металлов Bi_2S_3 образует тиовисмутаты (напр, $NaBiS_2$) – твердые в-ва с металлич блеском, высокой плотностью, обладающие полу-

проводниковыми св-вами. В воде не растворяются. Соед. с тяжелыми металлами разлагаются только HNO_3 или царской водкой. Мн. тиовисмутаты встречаются в природе.

Моносульфид BiS существует только в расплаве и газовой фазе. Дисульфид BiS_2 образуется из элемеитов при давл. 4–6 ГПа и т-рах 800–1300 °С.

Лит.: Годовиков А.А., Висмутовые сульфосоли, М., 1972. *П.И. Федоров.*

ВИСМУТОЛЫ (висмутиолы; 1,3,4-тиадиазолидин-2,5-дитионы), соед. общей ф-лы I. Находятся в таутомерном равновесии с тиолтионной формой II, в случае R = H также с формой III.



I II III

В.– желтые кристаллы, не раств. в воде, хорошо раств. в орг. р-рителях. В присут. O_2 воздуха и др. окислителей образуют дисульфиды. В сильнокислых средах протонизуются. Со щелочами дают соли; K-соли хорошо раств. в воде, их р-ры устойчивы.

Получают В. из моиозамещенных гидразиидов при кипячении с CS_2 в спиртовом р-ре KOH. Из реакц. среды выделяются K-соли, к-рые при действии к-ты легко образуют В.

Наиб. широко используют В. с R = H (т. иаз. В.I) и R = = Ph (В.II) – реагеиты для качеств. обнаружения осаждаемых H_2S элемеитов, иапр. Cu, Co, Ni, Zn. Кроме того, с помощью висмутола I определяют гравиметрически Pd, Bi, Cu, титриметрически – Pb, Ag, фотометрически и турбидиметрически – Pb, Bi, Pd, Re. Висмутол II используют для гравиметрич. определения Pd, Bi, Cd, Hg, Cu, титриметрического – Bi, Cu, Ag, Pd, Pb, Cd, амперометрического – Mn (VII), фотометрического – Bi, Pd, Re, Se, As, Sn, Sb.

Мн. комплексы В. с металлами хорошо экстрагируются орг. р-рителями, что позволило разработать методы экстракциоиио-фотометрич. определеиия Pd, Bi, Au, Te, Se и Pb. Анализ проводят обычно в кислых средах. Определеиию элемеитов с висмутолом II мешают AsO_4^{3-}, CrO_4^{2-} и Fe^{3+}, окисляющие реагеит. Висмутолы I и II связываются с атомом металла через экзоциклич. атомы S; отрицат. заряд в солях В. делокализоваи по группировке N—C—S. Иногда комплексы висмутола II с металлами содержат и др. лиганды, иапр. CH_3COO^-, 1,10-фенантролин. Эти соед. легче экстрагируются. В виде таких разнолигандиых комплексов элемеиты определяют с большей селективиостью и чувствительностью.

Как аналит. реагеиты изучены также другие В. Так, иафтил- и бензилвисмутолы (в общей ф-ле $R = C_{10}H_8$ и $C_6H_5CH_2$ соотв.) примеияют для экстракционио-фотометрич. определения Te, Se, Bi, Au, Pd, для концентрирования и раздельного атомно-абсорбционного определения Cd, Pb, Cu, Bi, Sb. Нафтилвисмутол – одии из наиб. чувствительных реагентов на Te.

Лит.: Бусев А.И., Симонова Л.Н., Заюкова Н.Д., «Тр. Комис. по аналит. хим. АН СССР», 1969, т. 17, с. 218–29. *Л.Н. Симонова.*

ВИСМУТОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь Bi—C. Общая ф-ла соед., образуемых Bi(III): R_nBiX_{3-n}, где R – Alk, Ar; X – чаще всего Hal; $n = 1–3$. Соед. Bi(V) получены только в ароматич. ряду; их общие ф-лы: Ar_3BiX_2, Ar_4BiX^- (соли висмутония) и Ar_5Bi. Соед. типа R_3Bi и Ar_5Bi наз. симметричными, или полными, В. с. других типов – несимметричными, или смешанными.

Alk_3Bi – жидкости, остальные В. с. – кристаллич. в-ва. Alk_3Bi легко окисляются на воздухе (низшие члены ряда самовоспламеняются) и взрываются при перегонке под атм. давлением. Для $(CH_3)_3Bi$ т. кип. 110 °С, плотн. 2,30 г/см³ (18 °С), для $(C_2H_5)_3Bi$ – соотв. 107 °С/79 мм рт. ст. и 1,82 г/см³. Ar_3Bi на воздухе устойчивы; для $(C_6H_5)_3Bi$ т. пл. 78 °С, плотн. 1,585 г/см³. Хим. св-ва R_3Bi: устойчивость к действию воды и разб. к-т; деалкилирование (деарилирование) при взаимод. с конц. к-тами (в т. ч. органическими), хлоридами Hg(II), Cu(II), Al, Tl и др., напр.:

$$2(C_2H_5)_3Bi + 3HgCl_2 \rightarrow 2BiCl_3 + 3(C_2H_5)_2Hg$$

обмеи радикалами при взаимод. с R'Li, R'Na, а в более жестких условиях (180–200 °С) и с R_2^1Hg; перераспределение орг. радикалов при р-ции с $BiCl_3$:

$$2R_3Bi + BiCl_3 \rightarrow 3R_2BiCl;\ R_3Bi + 2BiCl_3 \rightarrow 3RBiCl_2$$

Осн. метод получения R_3Bi – взаимод. галогенидов Bi с реактивами Гриньяра RMgX или литийорг. соединиеиями. Эти В. с. сиитезируют также алкилированием (арилированиием) $BiCl_3$ ртуть-, цинк- или алюминийорг. соединиеиями, а Ar_3Bi, кроме того, диазометодом Несмеяиова:

$$3[ArN_2]^+BF_4^- + 2Bi \rightarrow Ar_3Bi + 3N_2 + Bi(BF_4)_3$$

В. с. типа R_2BiX и $RBiX_2$ чувствительны к действию влаги и гидроксилсодержащих р-рителей, иеустойчивы при храиении, легко диспропорционируют:

$$3R_2BiX \rightarrow 2R_3Bi + BiX_3$$
$$3RBiX_2 \rightarrow R_3Bi + 2BiX_3$$

Для синтеза этих соед. используют р-цию R_3Bi с $BiCl_3$ (см. выше).

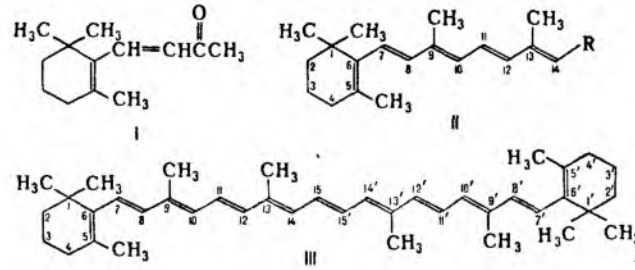
Ar_3BiX_2 – иаиб. устойчивые В. с.; для $(C_6H_5)_3BiCl_2$ т. пл. 141,5 °С. Получают их окислением Ar_3Bi галогенами; обратная р-ция (восстаиовление до Ar_3Bi) протекает при действии $NaHSO_3$ или гидразиигидрата. Ar_4BiX, где X – Hal, и Ar_5Bi – малоустойчивые соед. [иапр., $(C_6H_5)_5Bi$ разлагается при 105 °С]. Доноры электроиов, иапр. $(C_6H_5)_3P$, восстаиавливают Ar_4BiX^- до радикала $Ar_4Bi^{\cdot}$, при распаде к-рого выделяется Ar_3Bi. Соли висмутоиия получают действием галогеиов или к-т иа Ar_5Bi; последние синтезируют по р-ции:

$$Ar_3BiX_2 + 2ArLi \rightarrow Ar_5Bi + 2LiX$$

Практич. примеиения В. с. ие имеют. Они м. б. использованы как компоиеиты катализаторов полимеризации олефинов, стабилизаторов ПВХ, иигибиторов полимеризации метилметакрилата, присадок к топливам, аитимикробных препаратов и др.

Лит.: Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н., Методы элементо-органической химии. Сурьма, висмут, под ред. А.Н. Несмеянова, К.А. Кочешкова, [т. 12], М., 1976. *О.А. Птицына.*

ВИТАМИ́Н А, группа природных соед. – производных β-иоиона (ф-ла I). Кристаллич. в-ва (см. табл.). Не раств. в воде, хорошо раств. в орг. р-рителях. Разлагаются при взаимод. с O_2. Склонны к *цис-транс*-изомеризации, особенно по связям 11 и 13. Важнейшие представители: ретинол (витамии A_1, витамии A_1-спирт, эксерофтол; ф-ла II, R = = CH_2OH), ретиналь (ретиием, ретинальдегид, витамин A_1-альдегид; II, R = CHO) и ретиноевая к-та (витамин A_2, II, R = COOH). У всех соед., кроме 11-*цис*-ретиналя, присутствующего в сетчатке глаз, все двойные связи имеют *транс*-конфигурацию.



I II III

В организме в результате действия фермеита 15,15'-оксигеназы на β-каротин (главный провитамин витамина A; III) образуются две молекулы ретиналя. Незначит. часть его окисляется до ретиноевой к-ты, к-рая поступает в кровоток, а осн. часть восстанавливается до ретинола. Последний этерифицируется пальмитиновой или др. высшими жирными к-тами и депонируется в печени. В результате послед. гидролиза эфиров своб. витамин секретируется из печени в кровоток. Там он образует комплекс со специфич. ретинолсвязывающим белком (мол. м. 22000), к-рый обеспечивает его солюбилизацию, защиту от окисления и напра-

СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ, ВХОДЯЩИХ В ГРУППУ ВИТАМИНА А

Соединение	Мол м	Т пл., °С	$\lambda_{макс}$ (этанол), нм
Ретинол	286,46	64	324–325
Ретиналь	284,45	61–64	375
Ретиноевая к-та	300,45	181	347
Ретинолацетат	328,5	57–58	326
Ретинолпальмитат	524,8	28–29	325–328

вленный перенос в ткани. Связанный ретинол в отличие от свободного не обладает мембранолитич. действием.

Соед. группы витамина А обладают разл. биол. активностью. Так, ретинол необходим для роста, дифференциации и сохранения ф-ций эпителиальных и костных тканей, а также для размножения (стимулирует образование спермы). Ретиналь играет важную роль в механизме зрения, образуя с белком опсином зрительный пигмент родопсин. Ретиноевая к-та в 10 раз активнее ретинола в клеточной дифференциации, но менее активна в процессах размножения. При недостатке витамина А в организме нарушается темновая адаптация, снижается сопротивляемость инфекц. заболеваниям и др.

Витамин А содержится исключительно в тканях животных. Особенно богат им жир печени морских животных и рыб (20–30 мг в 100 мл). Его провитамины синтезируются растениями; больше всего провитаминов содержится в моркови, сладком перце, зеленом луке и салате (1–10 мг в 100 г). Выделяют витамин А из прир. источников или синтезируют из β-ионона. Применяют его (в т. ч. в виде ацетата и пальмитата) для лечения инфекц. заболеваний, поражений кожи и слизистых оболочек, болезней органов пищеварения, глаз и др. Суточная потребность взрослого человека 3300 МЕ (1 МЕ соответствует активности 0,3 мкг ретинола или 0,344 мкг ретинолацетата), причем не менее $^1/_3$ от всего кол-ва должно поступать в организм в виде β-каротина.

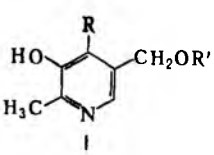
Лит Основы биохимии, пер с англ, т 3, М, 1981, с 1759–65, Lotan R, «Biochim et Biophys acta», 1980, v. 605, № 1, p 33–91 *Г И Самохвалов*

ВИТАМИ́Н B_1, то же, что *тиамин*.

ВИТАМИ́Н B_2, то же, что *рибофлавин*.

ВИТАМИ́Н B_3, то же, что *пантотеновая кислота*.

ВИТАМИ́Н B_6, группа соед.-производных 2-метил-3-гидроксипиридина. В природе представлен тремя формами (витамерами) – пиридоксином, или пиридоксолом [ф-ла I, $R = CH_2OH$, $R' = H$; т. пл. 62–64 °С (с разл)], пиридоксалем (I, $R = CHO$, $R' = H$; т. пл. оксима 225–226 °С) и пиридоксамином (I, $R = CH_2NH_2$, $R' = H$; т. пл. 193–193,5 °С). Все они раств. в воде и этаноле, плохо – в других орг. р-рителях. Устойчивы к действию O_2, а также при нагр. в 5н. H_2SO_4, HCl или щелочах. Легко разрушаются под воздействием света в нейтральных и щелочных средах. Под действием $KMnO_4$ или H_2O_2 пиридоксин и пиридоксамин окисляются до пиридоксаля. Последний легко взаимод. с разл. реагентами на карбонильную группу: с аминами образует шиффовы основания (азометины), с 1,2- и 1,3-аминотиолами (напр., цистеином, гомоцистеином) – производные тиазолидина. При взаимод. с NH_2OH пиридоксаль образует оксим, гидрирование к-рого позволяет получить пиридоксамин



I

5'-Фосфорные эфиры витамеров м. б. получены с помощью фосфорилирующих агентов, напр. $POCl_3$, метафосфорной и полифосфорной к-т При этом в пиридоксине защищают гидроксигруппы в положениях 3 и 4 (путем взаимод. с реагентами, образующими циклич. ацетали), в пиридоксале – формильную группу (с помощью первичных аминов, образующих с витамером азометины, или др. реагентов на карбонильную группу) Дигидрохлорид пиридоксамина фосфорилируется преим. по гидрооксигруппе в положении 5' и не требует защиты др. гидроксигрупп. Образующийся при этом пиридоксамин-5'-фосфат [ф-ла I, $R = CH_2NH_2$, $R' = PO(OH)_2$] превращ. с хорошим выходом в пиридоксаль-5'-фосфат [I, $R = CHO$, $R' = PO(OH)_2$] при окислении кислородом в щелочной среде или в результате переаминирования при взаимод. с глиоксиловой к-той в присут. Cu^{2+} или Ni^{2+}.

При облучении р-ров пиридоксина и пиридоксамина УФ-светом наблюдается синяя флуоресценция, пиридоксаля – голубая, к-рая при pH > 7 становится желтой. При pH 2,0 р-ры пиридоксина имеют максимум поглощения при 292,5 нм; при pH 4,5 появляется новый максимум в области 327,5 нм, интенсивность к-рого растет со смещением pH к 6,75, что сопровождается исчезновением максимума при 292,5 нм и появлением второго максимума в области 256 нм. Витамеры B_6 образуют окрашенные продукты в присут. $FeCl_3$ и реактива Фолина. Эти р-ции, а также спектральные характеристики витамеров используют для их количеств. определения и качеств. обнаружения.

Витамин B_6 синтезируют многочисл. виды микроорганизмов и растения. Из пищ. продуктов им наиб. богаты (по сумме витамеров) зеленый перец (81,2 мкг/г), сухие дрожжи (46,2 мкг/г), печень рогатого скота (38 мкг/г) и зерна пшеницы (14,6 мкг/г).

Механизм действия витамина B_6 связан с его превращ. в организме в каталитически активную (коферментную) форму – пиридоксаль-5'-фосфат. Биосинтез последнего осуществляется в одну стадию путем фосфорилирования пиридоксаля с помощью АТФ в присут. фермента пиридоксалькиназы или в две стадии – фосфорилированием с помощью АТФ пиридоксина и пиридоксамина (фермент такой же, как в первой р-ции) с послед. окислением пиридоксин-5'-фосфата [ф-ла I, $R = CH_2OH$, $R' = PO(OH)_2$] и пиридоксамин-5'-фосфата в пиридоксаль-5'-фосфат специфич. оксидазой. В основе каталитич. активности пиридоксаль-5'-фосфата лежит способность его формильной группы образовывать с α-аминокислотами азометины (см. *Аспартатаминотрансфераза*). Избирательность этой р-ции и высокая скорость превращ. промежут. кофермент-субстратных комплексов с образованием конечного продукта определяются структурой активных центров ферментов. Р-ции, в к-рых участвует коферментная форма витамина B_6, играют важную роль в регуляции процессов, связанных с обменом α-аминокислот, белков, нуклеиновых к-т, жиров и др.

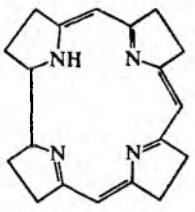
Пром. способы получения пиридоксина и пиридоксаль-5'-фосфата (лек. формы витамина B_6) основаны на синтезе из алифатич. предшественников (напр., из амида циануксусной к-ты и 1-метокси-2,4-диоксопентана) пиридинового гетероцикла с соответствующими функц. группами в положениях 4 и 5, а также метильной группой в положении 2 и на р-ции Дильса – Альдера оксазолов с диенофилами. Применяют витамин B_6 для лечения токсикозов беременных, нек-рых видов злокачественного малокровия, заболеваний нервной системы, себорейного дерматита и др. Суточная потребность взрослого человека 2–2,5 мг.

Лит Флорентьев В Л, в кн Коферменты, М, 1973, с 219–37, Горячеикова Е В., в кн Витамины, М, 1974, с 236–63, Букин Ю В, в кн Экспериментальная витаминология, Минск, 1979, с. 385–410 *Ю В Букин*

ВИТАМИ́Н B_{12} (кобаламины), группа соед.-производных коррина (ф-ла I), предотвращающих развитие злокачеств анемии и дегенеративные изменения нервной ткани Механизм действия таких соед. (витамеров) связан с участием их коферментных форм (кобамидных коферментов) в ферментативных р-циях.

Оксикобаламин (II, $R = OH$) – фиолетово-красные кристаллы; т. пл. 300 °С (с разл.); $[\alpha]^{20}_{643,8}$ от −15 до −20°, $\lambda_{макс}$ 270–277, 352, 500 и 530 нм Одна из основных форм витамина B_{12}, в виде к-рой он транспортируется белками крови (транскобаламином II и кобалофилинами) и депонируется в организме. Легко превращ в др. формы витамина B_{12}.

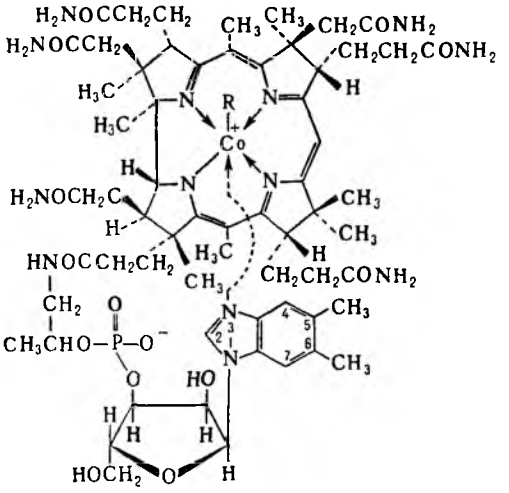
5'-Дезоксиаденозилкобаламин [5'-qAB_{12}, кофермент B_{12}, ф-ла II, R – 5-дизоксиаденозил (III)] – красные кристаллы; $\lambda_{макс}$ 260, 315, 340, 375 и 522 нм. Коферментная форма витамина B_{12}. Необходим для функционирова-



I

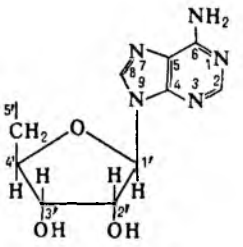
ния метилмалонил-КоА-мутазы, катализирующей изомеризацию метилмалоновой к-ты в янтариую. Эта р-ция-заключит. этап при окислении жирных к-т с нечетным числом атомов углерода или с разветвленной структурой, боковой цепочки холестерина, углеродного скелета нек-рых α-аминокислот (напр., валина, треонина).

Метилкобаламин (CH_3-B_{12}; ф-ла II, R = CH_3)-в организме находится в меньших кол-вах, чем др. прир. формы витамина B_{12}. Выполняет ф-ции кофермента 5-метилтетрагидроптероил-L-глутамат : L-гомоцистеин-S-метилтрансферазы, катализирующей ресинтез метионина из гомоцистеина путем переноса на него метильной группы от N^5-метилтетрагидрофолиевой к-ты.



II

Цианокобаламин (II, R = CN)-лек. форма витамина B_{12}, не встречающаяся в природе. Кристаллич. в-во рубиново-красного цвета, мол. м. 1355,5, выше 200 °С постепенно разлагается, не плавясь до 320 °С; $[\alpha]^{23}_{6533}$ −59,9°; раств. в воде (1,25% при 25 °С), низших спиртах и алифатич. к-тах, феноле, ДМСО, не раств. в др. орг. р-рителях; $\lambda_{макс}$ 278, 361, 525, 550 нм. Группа CN и остаток 5,6-диметилбензимидазолилриботида занимает в молекуле аксиальное положение по отношению к корриновому циклу. Цианокобаламин разрушается под действием окислителей, восстановителей и света. Его водные р-ры устойчивы при pH 4,0–7,0. Группа CN легко замещается др. лигандами, напр. OH, NO_2, SO_3, CH_3. Образующиеся производные под действием иона CN^- вновь превращ. в цианокобаламин. Применяют этот витамер для лечения нек-рых видов злокачеств. малокровия, разл заболеваний печени, лучевой болезни и др. Суточная потребность взрослого человека 1–2 мкг. Его полный хим. синтез был осуществлен Р. Вудвордом в 1972



III

Витамеры B_{12} синтезируются почти исключительно микроорганизмами, особенно актиномицетами и синезелеными водорослями. Они найдены практически во всех животных тканях; наиб. богаты ими печень, почки и яичный желток.

Человек и животные обычно обеспечивают себя витамином B_{12} в результате потребления продуктов питания животного происхождения и продуцирования его микрофлорой пищеварит. тракта. Его пром. произ-во основаио на микробиол. синтезе с использованием пропионовокислых и метанообразующих бактерий, способных продуцировать до 3 мг витамиа на 1 л ферментативной среды.

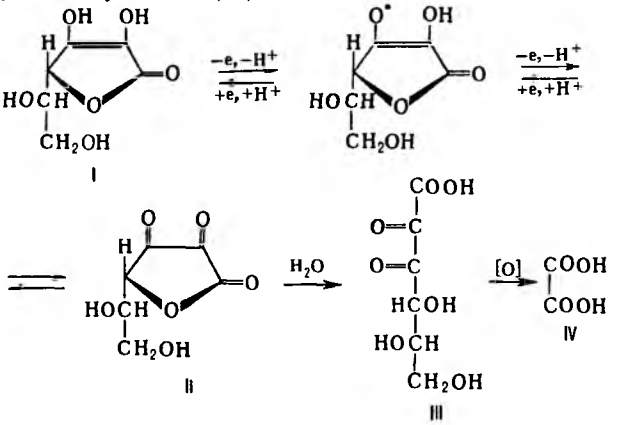
В прир. источниках встречаются т. наз. псевдовитамины B_{12}, к-рые вместо 5,6-диметилбензимидазола содержат в молекуле др. пуриновые основания (аденин, 2-метиладенин или их дезаминированные производные). Эти в-ва-ростовые факторы для нек-рых микроорганизмов. Они ие обладают витаминиой активностью для человека и животных.

Лит. Березовский В М., Химия витаминов, 2 изд., М., 1973, Познанская А. А., в кн Витамины, М, 1974, с 264–301, Арешкина Л Я, Витамин B_{12} в животном организме, М., 1976, Воробьева Л И., Пропионовокислые бактерии и образование витамина B_{12}, М, 1976, Хилл Х. А О., в кн Неорганическая биохимия, пер с англ., М., 1978, т 2, с. 523–98, Pratt J M, Inorganic chemistry of vitamin B_{12}, L.-N Y, 1972, Friedrich W, Vitamin B_{12} und verwandte Corrinoide, Stuttg., 1975, Hogenkamp H P C., в кн Cobalamin, N Y., 1975, p. 21–73, Vitamin B_{12}, ed by B Zagalak, W Friedrich, B., 1979, B_{12}, ed. by D Dolphin, v 1–2, N Y., 1982. *А А Познанская*

ВИТАМИН B_c, то же, что *фолацин*.

ВИТАМИН С, группа соед-производных L-гулоновой к-ты, обладающих противоцинготной активностью. Важнейшие: L-аскорбиновая к-та (γ-лактон 2,3-дегидро-L-гулоновой к-ты; ф-ла I)-мол. м. 176,12; бесцв. кристаллы; т. пл. 190–192 °С (с разл.); $[\alpha]^{20}_D$ +23° (концентрация 1,6 г в 100 мл воды); хорошо раств. в воде (22,4%), хуже-в спирте (4,6%), плохо-в глицерине и ацетоне; pK_a 4,17 и 11,57; $\lambda_{макс}$ 245 (pH < 7) и 265 нм (pH > 7) и дегидроаскорбиновая к-та (γ-лактон 2,3-дикето-L-гулоновой к-ты; II)-мол. м 174,12; бесцв. кристаллы; т. пл. 237–240 °С (с разл.); $[\alpha]^{20}_D$ +55°; раств. в воде.

Аскорбиновая к-та устойчива в сухом виде в темноте. В водных р-рах, особенно в щелочной среде, быстро окисляется обратимо до дегидроаскорбиновой к-ты (окислит.-восстановит. потенциал +0,058 В) и далее необратимо до 2,3-дикетогулоновой (III), а затем до щавелевой к-т (IV):



I II III IV

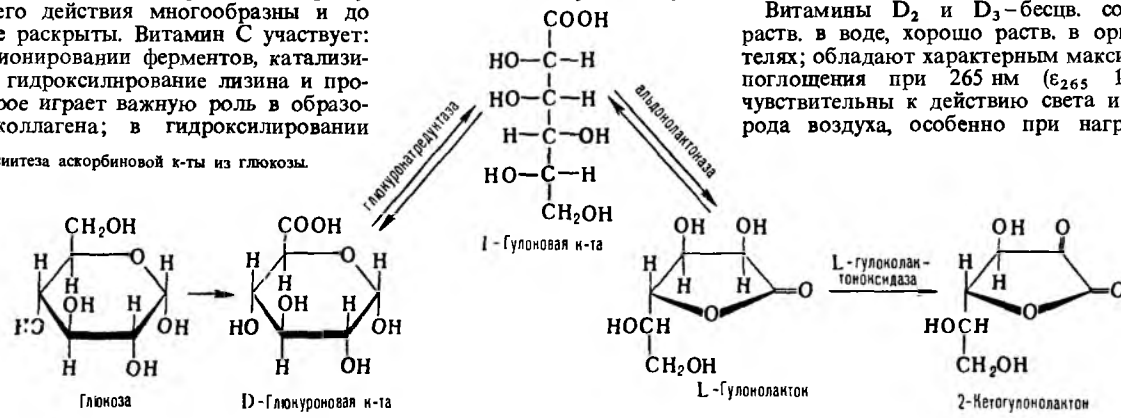
Аскорбиновая к-та-восстановитель. С р-рами щелочей образует еноляты, с хлорангидридами высших жирных к-т-сложные эфиры, с катионами металлов (напр., Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+})-комплексы. Под влиянием HCl превращ. в фурфурол Аскорбиновая к-та синтезируется всеми хлорофиллсодержащими растениями, пресмыкающимися и земноводными. Беспозвоночные, рыбы, высокоорганизованные виды птиц и нек-рые млекопитающие (напр, человек, обезьяны, морские свинки, ряд летучих мышей) утратили способность к ее биосинтезу в результате потери в ходе эволюции способности этих организмов к синтезу ряда ферментов

Биосинтез аскорбиновой к-ты происходит гл. обр. из глюкозы (см. рис.) или галактозы. Дегидроаскорбиновая к-та образуется из аскорбиновой. Катаболизм аскорбиновой к-ты у человека и животных протекает с образованием тех же продуктов, что и при ее окислении.

Витамин С необходим для построения межклеточного в-ва, регенерации и заживления тканей, поддержания це-

лостности стенок кровеносных сосудов, обеспечения нормального гематологич. и иммунологич. статуса организма и его устойчивости к инфекции и стрессу. Биохим. механизмы его действия многообразны и до конца не раскрыты. Витамин С участвует: в функционировании ферментов, катализирующих гидроксилирование лизина и пролина, к-рое играет важную роль в образовании коллагена; в гидроксилировании

Схема биосинтеза аскорбиновой к-ты из глюкозы.



дофамина с образованием при этом норадреналина; в метаболизме холестерина; в метаболизме катехоламинов и стероидных гормонов; в предохранении от окисления глутатиона и SH-групп белков; в восстановлении Fe^{3+} в Fe^{2+}, обеспечивающем всасывание Fe в кишечнике; в регуляции свободно-радикального окисления жирных кислот и др.

У человека и животных содержание витамина С наиб. высоко в надпочечниках, печени и головном мозге. Он находится в организме в своб. виде, а также в виде комплексов, напр. с белками, нуклеиновыми к-тами, биофлавоноидами (т. наз. аскорбигены). У растений особенно богаты этим витамином свежие овощи и фрукты. Содержание витамина С (мг на 100 г растения): в шиповнике (сухие плоды) 1200, в черной смородине 200, в красном перце 250, в зеленом перце и петрушке 150, в клубнике 60, в цитрусовых 40–60, в белокочанной капусте 50.

В пром-сти аскорбиновую к-ту получают из D-глюкозы, к-рую каталитически гидрируют до D-сорбита, последний микробиологически (с помощью Acetobacter suboxydans) окисляют до L-сорбозы. Ацетонированием последней получают 2,3,4,6-ди-О-изопропилиден-L-сорбозу, которую окисляют в диацетон-2-кето-L-гулоновую кислоту. Из последней получают аскорбиновую кислоту (выход около 50%).

Аскорбиновую к-ту применяют в медицине для лечения и профилактики авитаминозов (цинги) и гиповитаминозов. Потребность взрослых людей в витамине С колеблется в зависимости от возраста, пола и интенсивности труда от 48 до 108 мг/сут. Аскорбиновая к-та используется также как антиоксидант при произ-ве пищ. жиров и фруктовых соков, для предотвращения образования в мясных и колбасных изделиях канцерогенных нитрозаминов из нитритов, добавляемых к этим продуктам для сохранения их прир. цвета, для витаминизации молока и молочных продуктов и др. В аналит. химии аскорбиновая к-та применяется для определения окислителей [напр., Fe(III), Hg(II), Br_2] методами титриметрии и P, Mo, Si и Fe(III) с помощью фотометрич. анализа.

Лит. Березовский В М, Химия витаминов, 2 изд, М, 1973, Матусис И И, в кн Витамины, под ред М И Смирнова, М, 1974, с 384–414, Barnes M J, Kodicek E, «Vitamins and Hormones», 1972, v 30, 1972, p 1–43, Lewin S, Vitamin C Its molecular biology and medical potential, L–[a o], 1976

И Я Конь С Г Вериникина

ВИТАМИН D (кальциферолы), группа прир. соед., обладающих антирахитич. действием. Важнейшие: эргокальциферол [витамин D_2; рис. 1; ф-ла III, R = —$CH(CH_3)CH{=}CHCH(CH_3)CH(CH_3)_2$] – мол. м. 396,7, т. пл. 115–118 °С; $[\alpha]_D^{20}$ от +103° до +108° (абс. этанол); и холекальциферол [витамин D_3; рис. I, III, R = —$CH(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_3)_2$] – мол. м. 384,6, т. пл. 84–86 °С; $[\alpha]_D^{20}$ от +105° до +112° (абс. этанол). В-во, к-рое ранее называли витамином D_1, – смесь эргокальциферола и др. стеринов.

Витамины D_2 и D_3 – бесцв. соед., не раств. в воде, хорошо раств. в орг. р- telях; обладают характерным максимумом поглощения при 265 нм (ε_{265} $1{,}8 \cdot 10^4$); чувствительны к действию света и кислорода воздуха, особенно при нагревании.

Провитамин холекальциферола – 7-дегидрохолестерин [I, R = $CH(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_3)_2$; содержится в коже человека]; эргокальциферола – эргостерин [I, R = $CH(CH_3)CH{=}{=}CHCH(CH_3)CH(CH_3)_2$; содержится в дрожжах]. При действии УФ-света провитамины превращ. в организме в прекальциферолы, или превитамины (ф-ла II), из к-рых образуются витамины D в результате прототропной перегруппировки.

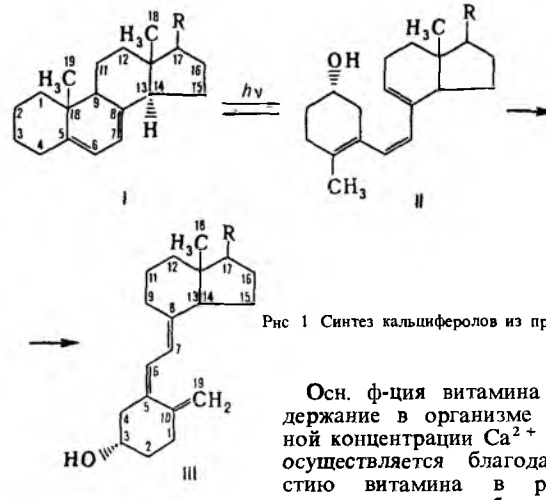
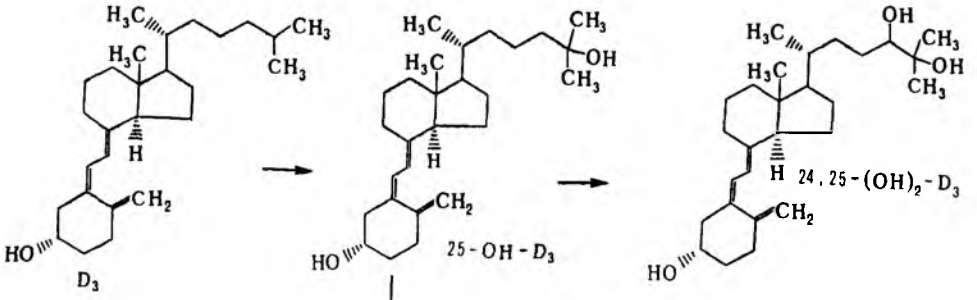


Рис 1 Синтез кальциферолов из провитаминов

Осн. ф-ция витамина D – поддержание в организме постоянной концентрации Ca^{2+} и P, что осуществляется благодаря участию витамина в регуляции всасывания этих элементов в кишечнике, мобилизации Ca из скелета путем рассасывания предобразованной костной ткани и реабсорбции Ca^{2+} и P в почечных канальцах

Витамины D_2 и D_3 всасываются в тонком кишечнике и поступают в печень, где подвергаются гидроксилированию; при этом D_3 (рис. 2) превращ. в 25-гидроксихолекальциферол (25-OH-D_3), а D_2 – в 25-гидроксиэргокальциферол (25-OH-D_2) Это превращ. катализирует фермент 25-гидроксилаза. 25-гидроксикальциферолы – осн. транспортная форма витамина D в организме. В плазме крови они (как и др формы витамина) переносятся специфич. транспортным белком – транскальциферином.

В почках из 25-OH-D_3 образуются 1,25-$(OH)_2$-D_3 и 24,25-$(OH)_2$-D_3. Первое превращ. катализирует фермент 1α-



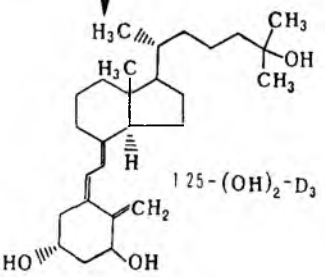


Рис 2 Оси пути метаболизма холекальциферола (витамина D_3).

гидроксилаза, второе – 24-гидроксилаза. Аналогично из 25-OH-D_2 образуются 1,25-$(OH)_2$-D_2 и 24,25-$(OH)_2$-D_2. Наиб активная форма D_3, ответственная за его ф-ции, – 1,25-$(OH)_2$-D_3 (его биол активность в 10 раз превышает активность D_3).

Важнейшие регуляторы, активирующие синтез 1,25-$(OH)_2$-D_3: паратиреоидный гормон, эстрогены, пролактин, соматотропин и инсулин Уменьшение концентрации Ca^{2+} в крови при его недостаточном поступлении извне или интенсивной утилизации усиливает секрецию паратгормона, к-рый активирует в почках 1α-гидроксилазу, в результате чего ускоряется синтез 1,25-$(OH)_2$-D_3. Избыточное поступление Ca^{2+} и P с пищей подавляет синтез 1,25-$(OH)_2$-D_3, т. к. при этом его предшественник 25-(OH)-D_3 превращ. в почках в 24,25-$(OH)_2$-D_3, к-рый стимулирует всасывание Ca и P в кишечнике так же эффективно, как 1,25-$(OH)_2$-D_3, и одновременно стимулирует остеогенез и минерализацию костной ткани.

Осн. патоморфологич. следствие недостаточности витамина D – нарушение минерализации костной ткани. Биол. активность D_2 и D_3 для человека и большинства животных одинакова. Исключение – куры и нек-рые виды южноамериканских человекообразных обезьян, для к-рых D_3 в неск. раз активнее, чем D_2.

Биол. активность витамина D измеряется в международных (интернациональных) единицах (МЕ), 1 МЕ соответствует антирахитич. активности 0,025 мкг эрго- или холекальциферола. Содержание D_2 и D_3 в продуктах питания невелико, напр в печени быка и сливочном масле соотв. 0,4 и 0,4–3,2 МЕ/г, исключение – жир печени трески и тунца, в к-рых этих витаминов содержится соотв 50–350 и 40 000–60 000 МЕ/мл. Добавляя значит. кол-ва витамина D в рацион с.-х. животных, можно существенно повысить его содержание в мясе и др продуктах.

Потребность человека в витамине D, составляющая 400 МЕ (10 мкг) в сут, при достаточной и регулярной инсоляции обеспечивается фотохим синтезом D_3 в коже Нарушение синтеза 1,25-дигидроксикальциферолов в почках вследствие заболеваний – причина ренальных остеодистрофий С генетич. дефектом синтеза этих соед. связан врожденный рахит, не поддающийся лечению обычными дозами D_2 и D_3 Для профилактики и лечения этой болезни, а также ренальных остеодистрофий наряду с препаратами 1,25-дигидроксихолекальциферола используют также его синтетич. аналог – 1α-гидроксихолекальциферол.

В дозах, существенно превышающих физиол. потребность, D_2 и D_3 высокотоксичны Они вызывают развитие D-гипервитаминоза с гиперкальциемией и кальцификацией внутр. органов и тканей, что ведет к необратимым нарушениям их ф-ции и в наиб. тяжелых случаях – к летальному исходу.

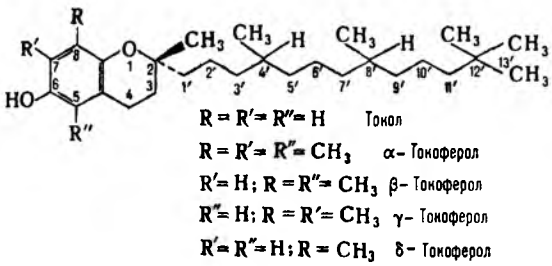
В пром-сти эргостерин извлекают экстракцией из дрожжей; 7-дегидрохолестерин синтезируют из холестерина бромированием его эфира в положение 7 с послед. дегидробромированием. Кальциферолы получают облучением провитаминов УФ-светом в орг. р-рителе.

Лит. Спиричев В Б, в кн Витамины, М., 1974, с. 89–124, Яхимович Р И., Химия витаминов D, K., 1978, Bekemeier H., Pfennigsdorf G, в кн Fermente, Hormone, Vitamine , 3 Aufl, Bd 3, Tl 1, Stuttg, 1974, S 222–327, Norman A. W., Vitamin D the calcium homeostatic steroid hormone, N Y., 1979

В Б Спиричев

ВИТАМИ́Н Е, группа прир. соед. – производных токола (см. ф-лу) Светло-желтые вязкие жидкости (см табл.); не раств. в воде, хорошо раств. в хлороформе, эфире, гексане, петролейном эфире, хуже – в ацетоне и этаноле. Р-ры интенсивно флуоресцируют (максимум возбуждения 295 нм, излучения – 320–340 нм). Устойчивы к действию минер. к-т и р-ров щелочей. При взаимод. с O_2 и др. окислителями превращ. в хиноны (значительно более стойки к окислению сложные эфиры витамина). Разлагаются при облучении УФ-светом В атмосфере инертного газа стабильны при нагр до 100 °С.

Важнейшие соед. группы витамина Е: токоферолы и токотриенолы; последние значительно менее активны, чем токоферолы, и отличаются от них тремя двойными связями в положениях 3′, 7′ и 11′. Все асимметрич. центры молекул прир. токоферолов (положения 2, 4′ и 8′) имеют *R*-конфигурацию.



Витамин Е содержится гл. обр. в липопротеиновых мембранах клеток и субклеточных органелл, где локализован благодаря межмол. взаимод с ненасыщ жирными к-тами. Его биол. активность основана на способности образовывать устойчивые своб. радикалы в результате отщепления атома H от гидроксильной группы. Эти радикалы могут вступать во взаимод со своб. радикалами, участвующими в образовании орг. пероксидов. Тем самым витамин Е предотвращает окисление ненасыщ. липидов и предохраняет от разрушения биол. мембраны При недостатке витамина Е возникают бесплодие, мышечная дистрофия, некроз печени и др.

СВОЙСТВА ТОКОФЕРОЛОВ И НЕКОТОРЫХ ИХ ЭФИРОВ

Соединение	Мол м	Т пл, °С	$\lambda_{макс}$, нм	$[\alpha]_D^{25}$
D α Токоферол	430,7	2,5–3,5	292	+ 0,32° (этанол)
D,L-α-Токоферол	430,7	0	292	—
D-α-Токоферилацетат	472,8	26 5–27,5	284–285	+ 0 25° (хлороформ)
D,L-α-Токоферилацетат	472,8	—	285,5	—

Биол. активность D.L-α-токоферола составляет 40% от активности D-α-токоферола, а β-, γ- и δ-токоферолов – соотв 20–30, 10 и 1%. Из пищ. продуктов витамином Е наиб. богаты растит. масла, особенно кукурузное (40–80 мг

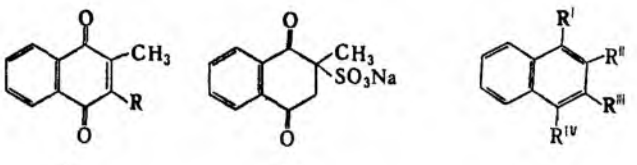
в 100 г), подсолнечное (40–70 мг), хлопковое (50–100 мг) и масло из пшеничных зародышей (100–400 мг)

Витамин Е выделяют из растит. масел. α-Токоферол синтезируют конденсацией метилзамещенных *п*-гидрохинона с фитолом $CH_3[CH(CH_3)(CH_2)_3]_3C(CH_3)=CHCH_2OH$ или изофитолом $CH_3[CH(CH_3)(CH_2)_3]COH(CH_3)CH=CH_2$ Применяют витамин Е в виде α-токоферилацетата для лечения мышечной дистрофии, при угрозе выкидыша, нарушении ф-ций половых желез и др., а также как антиоксидант пищ. продуктов. Рекомендуемая норма потребления, принятая в СССР, 15 МЕ/сут (1 МЕ соответствует активности 1 мг D,L-α-токоферилацетата).

Лит. Березовский В М, Химия витаминов, 2 изд., М, 1973, Шатерников В А, в кн Витамины, М, 1974, с 125–50, Спиричев В Б, Матусис И И, Бронштейн Л М, в кн Экспериментальная витаминология, Минск, 1979, с 18–57, Isler O, Brubacher G, Vitamine I Fettlösliche Vitamine, Stuttg.–N Y, 1982, S 126–51 *В Б Спиричев*

ВИТАМИН Н, то же, что *биотин*.

ВИТАМИН К, группа соед.–производных 1,4-нафтохиинона (ф-ла I), стимулирующих свертывание крови



I II III

Витамин K_1 [фитоменадион, филлохинон, 2-метил-3-фитил-1,4-нафтохинон; ф-ла I,

$R = CH_2CH=CCH_3(CH_2CH_2CH_2CHCH_3)_3CH_3$]

–вязкая желтая жидкость; т. пл. –20 °С, т. кип. 115–145 °С/0,0002 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,5263; $[\alpha]_D^{20}$ +8,0° (хлороформ); хорошо раств. в петролейном эфире, хлороформе, плохо–в этаноле, не раств. в воде. $\lambda_{макс}$ 243, 249, 261, 270 и 325 нм. В боковой цепи молекулы атомы 7 и 11 (считая от цикла) имеют *R*-конфигурацию; заместители у двойной связи занимают *транс*-положение. Витамин K_1 неустойчив к действию к-т, р-ров щелочей, O_2 и УФ-света. При взаимод. со спиртовым р-ром щелочи образует темно-фиолетовые продукты, к-рые постепенно становятся темно-коричневыми. В природе встречается преим. в зеленых частях растений. Синтетич. витамин K_1 ($[\alpha]_D^{20}$ –0,4°) представляет собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 3 : 7 (биол. активностью обладает только *транс*-изомер). Его синтезируют алкилированием моноацетата 2-метил-1,4-нафтогидрохинона (получают из 2-метил-1,4-нафтохинона) изофитолом или фитолом в присут. катализатора (к-т Льюиса или алюмосиликатов) с послед. омылением ацильной группы и окислением до хинона.

Витамины группы K_2 (менахиноны; ф-ла I, $R = [CH_2CH=C(CH_3)CH_2]_nH$, где $n = 1–13$; хлоробиумхинон, $R = CH=C(CH_3)[CH_2CH_2CH=C(CH_3)]_6CH_3$) – по физ.-хим. св-вам подобны витамину K_1. Синтезируются микроорганизмами. У человека и животных присутствует гл. обр. один из менахинов – фарнахинои ($n = 6$, т пл 53,5 °С), в к-рый могут превращаться все др. витамеры

Витамин K_3 (менадион, 2-метил-1,4-нафтохинон; ф-ла I, R = H) – синтетич. продукт. Лимонно-желтые кристаллы (т. пл. 106 °С); раств в орг. р-рителях, плохо – в воде. При взаимод с $Na_2S_2O_5$ образует викасол (II; т. пл. 154–157 °С, раств. в воде), обладающий биол. активностью витамина К Известны и др синтетич. соед, обладающие св-вами витамина К (см. табл.).

Витамин К – кофермент в р-циях γ-карбоксилирования остатков глутаминовой к-ты в предшественнике протромбина и в нек-рых др неактивных формах факторов свертывания крови с образованием остатков γ-карбоксиглутаминовой к-ты. В результате соответствующие участки молекул белков-предшественников приобретают способность связывать Ca^{2+} и подвергаться активации с образованием

НЕКОТОРЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ФОРМЫ ВИТАМИНА К

Витамин	Заместители в ф-ле III				Т пл., °С
	R^I	R^{II}	R^{III}	R^{IV}	
K_4 (менадиол)	OH	CH_3	H	OH	158 159
K_5	OH	CH_3	H	NH_2 HCl	280
K_6	NH_2 HCl	CH_3	H	NH_2 HCl	300
K_7	OH	H	CH_3	NH_2 HCl	290

активных факторов свертывания крови, в частности протромбина Витамин К участвует также в γ-карбоксилировании остатков глутаминовой к-ты в нек-рых Са-связывающих белках, в частности в остекальцине.

Активность соед группы витамина К выражают в т. наз фитоменадионовых эквивалентах; один такой эквивалент соответствует активности 1 мг или 1 мкг фитоменадиона. Наиб активен витамин K_2. Из пищ. продуктов витамином К наиб богаты шпинат (0,04 мг/г сухой массы), цветная и белокочанная капуста (0,008–0,032 мг/г), томаты (0,004–0,008 мг/г)

Вследствие достаточно широкого распространения витамина К в пищ. продуктах и синтеза его микрофлорой кишечника, недостаточность этого витамина у человека встречается относительно редко. В лечебных целях из всех форм витамина К применяют только витамин K_1 и реже викасол (при кровоточивости, связанной с пониж. содержанием в крови протромбина) Суточная потребность взрослого человека в витамине К составляет ориентировочно 0,2–0,3 мг фитоменадиона

Лит Березовский В М., Химия витаминов, 2 изд, М., 1973 *Н А Голубкина*

ВИТАМИН РР, то же, что *ниацин*

ВИТАМИН U, то же, что *метионинметилсульфонийхлорид*.

ВИТАМИ́НЫ (от лат. vita – жизнь), низкомол орг. соединения разл хим. природы, необходимые для осуществления жизненно важных биохим. и физиол процессов в живых организмах Организм человека и животных не синтезирует В. или синтезирует в недостаточном кол-ве и поэтому должен получать их в готовом виде с пищей. В. обладают исключительно высокой биол. активностью и требуются организму в очень небольших кол-вах· от неск. мкг до неск. мг в день.

Классификация и номенклатура. Известно ок 20 соед, к-рые могут быть отнесены к В Различают водорастворимые и жирорастворимые В. К первым относят *витамин С*, витамины группы В (*тиамин*, или витамин B_1, *рибофлавин*, или витамин B_2, *витамин* B_6, *витамин* B_{12}), *фолацин*, *пантотеновую кислоту* и *биотин* К жирорастворимым В относят *витамин А*, *витамин D*, *витамин Е*.

Наряду с В, необходимость к-рых для человека и животных бесспорно установлена, в пище содержатся биологически активные в-ва, дефицит к-рых не приводит к обнаруживаемым нарушениям в организме или к-рые по своим ф-циям ближе не к В, а к другим незаменимым пищ в-вам (незаменимым аминокислотам, полиненасыщ жирным к-там) Эти в-ва наз витаминоподобными К ним обычно относят *биофлавоноиды*, *холин*, инозиты, *липоевую кислоту*, *оротовую кислоту*, *пангамовую кислоту* и *п*-аминобензойную к-ту (см. *Аминобензойные кислоты*).

Соед, к-рые не являются В, но могут служить предшественниками их образования в организме наз провитаминами К ним относятся, напр, каротины, расщепляющиеся в организме с образованием витамина А, нек-рые стерины (эргостерин, 7-дегидрохолестерин и др), превращающиеся в витамин D

Ряд В представлен не одним, а неск соед, обладающими сходной биол активностью (витамеры), напр витамин B_6 включает пиридоксин, пиридоксаль и пиридоксамин Для обозначения подобных групп родств. соед. используют слово «витамин» с буквенными обозначениями (витамин А,

РЕКОМЕНДУЕМЫЕ СУТОЧНЫЕ НОРМЫ ПОТРЕБЛЕНИЯ ВИТАМИНОВ ДЛЯ ЛЮДЕЙ ТРУДОСПОСОБНОГО ВОЗРАСТА (утверждены Министерством здравоохранения СССР, 1982)

Характер и интенсивность труда	Пол	Тиамин, мг	Рибофлавин, мг	Витамин B_6, мг	Ниацин, мг	Аскорбиновая к-та, мг
Преим. умственный	Мужчины	1,5–1,7	1,8–2,0	1,8–2,0	17–18	65–70
	Женщины	1,3–1,4	1,5–1,7	1,5–1,7	14–16	55–60
Легкий физический	Мужчины	1,7–1,8	1,9–2,1	1,9–2,1	18–20	70–75
	Женщины	1,4–1,5	1,6–1,8	1,6–1,8	15–17	60–65
Средней тяжести	Мужчины	1,8–1,9	2,1–2,2	2,1–2,2	19–21	75–80
	Женщины	1,5–1,6	1,8–1,9	1,8–1,9	16–18	65–70
Тяжелый физический	Мужчины	2,1–2,2	2,4–2,6	2,4–2,6	22–24	85–90
	Женщины	1,7–1,9	2,0–2,2	2,0–2,2	19–20	70–80
Особо тяжелый физический	Мужчины	2,3–2,6	2,7–3,0	2,7–3,0	25–28	100–110

витамин Е и т. п.). Для индивидуальных соед., обладающих витаминной активностью, рекомендуется использовать рациональные названия, отражающие их хим. природу, напр. ретиналь (альдегидная форма витамина А), эргокальциферол и холекальциферол (формы витамина D).

Биологическое действие. Специфич. ф-ция водорастворимых В. (кроме аскорбиновой к-ты) в организме – образование коферментов и простетич. групп ферментов. Так, тиамин в форме тиаминдифосфата – кофермент пируватдегидрогеназы, α-кетоглутаратдегидрогеназы и транскетолазы; витамин B_6 – предшественник пиридоксальфосфата (кофермеита трансаминаз и др. ферментов азотистого обмена). Связанные с разл. В. ферменты принимают участие во мн. важнейших процессах обмена в-в: энергетич. обмене (тиамин, рибофлавин, витамин РР), биосинтезе и превращениях аминокислот (витамин B_6, B_{12}), жирных к-т (пантотеновая к-та), пуриновых и пиримидиновых оснований (фолацин), образовании мн. физиологически важных соед. – ацетилхолина, стероидов и т. п.

Нек-рые жирорастворимые В. также выполняют коферментные ф-ции. Так, витамин А в форме ретиналя – простетич. группа зрительного белка родопсина. Витамин К осуществляет коферментную ф-цию в р-ции γ-карбоксилирования остатков глутаминовой к-ты в молекуле препротромбина и ряда др. белков, что придает им способность связывать ионы Са. Ф-ции др. жирорастворимых В.: витамин Е стабилизирует и защищает ненасыщ. липиды биол. мембран от окисления; витамин D необходим для осуществления транспорта ионов Са и остатков фосфорной к-ты через клеточные барьеры в процессах их всасывания в кишечнике, реабсорбции в почках и мобилизации из скелета.

Нек-рые аналоги и производные В. (т. наз. антивитамины) могут занимать место В. в структуре фермента, однако не способны выполнять коферментную ф-цию, что ведет к нарушению активности зависящих от данного В. ферментов и развитию соответствующей витаминной недостаточности. К антивитаминам относятся также в-ва, связывающие или разрушающие В.: ферменты тиаминаза I и II, инактивирующие тиамин; белок яйца авидин, связывающий биотин, и др. Нек-рые антивитамины обладают антимикробным или канцеростатич. действием. Так, сульфаниламидные препараты – антагонисты *п*-аминобензойной к-ты, аминоптерин и метотрексат (противоопухолевые ср-ва) – фолиевой к-ты.

Недостаточное поступление того или иного В. с пищей ведет к его дефициту в организме и развитию соответствующей болезни витаминной недостаточности. Различают две осн. степени такой недостаточности: авитаминоз и гиповитаминоз. Первый характеризуется глубоким дефицитом данного В. в организме и развернутой клинич. картиной его недостаточности (цинга, рахит, бери-бери, пеллагра, злокачеств. анемия и др.). К гиповитаминозам относят состояния умеренного дефицита со стертыми неспецифич. проявлениями (потеря аппетита, усталость, раздражительность) и отдельными т. наз. микросимптомами (кровоточивость десен, гнойничковые заболевания кожи и др.). В этих случаях биохим. тесты, напр. определение концентрации В. и активности витаминзависимых ферментов в доступных анализу тканях и жидкостях организма, выявляют недостаток того или иного В. Наряду с дефицитом одного к.-л. В. на практике более часто встречаются полигиповитаминозы и полиавитаминозы, при к-рых организм испытывает недостаток неск. В.

Прием ряда В. в дозах, существенно превышающих физиол. потребность, может давать нежелательные побочные эффекты, а в ряде случаев вести к серьезным патологич. расстройствам (гипервитаминозам). Особенно опасны в этом отношении витамины D и А.

Применение и получение. В большинстве стран существуют научно обоснованные и утвержденные органами здравоохранения нормы потребления В., к-рые существенно зависят от возраста и пола человека, характера и интенсивности его труда (см. табл.), а также от физиол. состояния (напр., для беременных женщин норма суточного потребления витамина D возрастает в 5 раз, а фолацина – в 3 раза). Для нек-рых В. рекомендуемые суточные нормы потребления не зависят от пола, а также характера и интенсивности труда. К таким В. относятся витамин B_{12} (рекомендуемая норма 3 мкг/сут), фолацин (200 мкг/сут), витамин А (1000 мкг/сут), витамин Е [15 МЕ/сут; 1 МЕ (международная единица) соответствует 1 мг D,L-α-токоферола – витамера витамина Е], витамин D (400 МЕ/сут; 1 МЕ соответствует 0,025 мкг эргокальциферола или холекальциферола – витамеров витамина D).

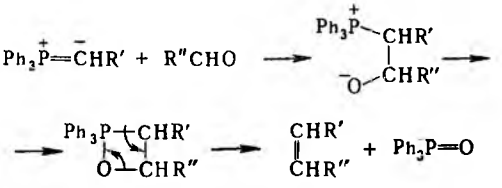
В. широко используются в профилактич. и лечебных целях для коррекции их недостаточного поступления с пищей, профилактики и лечения гипо- и авитаминозов. В. и их производные применяют также как лек. ср-ва в случаях, не связанных непосредственно с коррекцией витаминного дефицита, напр. ретиноевая к-та (витамер витамина А) и ее производные – противоопухолевые ср-ва. Широкое применение В. находят в животноводстве.

В. получают хим. (витамины А, B_6, тиамин, фолиевая к-та и др.) и микробиол. (рибофлавин, витамин B_{12}) синтезом или выделяют из прир. источников (витамин Е, аскорбиновая к-та, биофлавоноиды и др.). Выпускаются также активные коферментные формы и разл. производные В.: тиаминмоно- и тиаминдифосфат (коферментная форма тиамина), флавинмононуклеотид и флавинадениндинуклеотид (коферментные формы рибофлавина), пиридоксальфосфат (коферментная форма витамина B_6) и др. В СССР в 1980 выпущено 4140 т В., в США и Японии (по оценке на 1975) соотв. 21 000 и 16 000 т.

Лит.: Березовский В. М., Химия витаминов, 2 изд., М., 1973; Витамины, под ред. М. И. Смирнова, М., 1974; Спиричев В. Б., Барашнев Ю. И., Врожденные нарушения обмена витаминов, М., 1977; The Vitamins. Chemistry, physiology, pathology, methods, 2 ed., v. 1-7, N. Y., 1967–72. *В. Б. Спиричев.*

ВИТТИГА РЕАКЦИЯ, получение олефинов действием илидов Р (алкилиденфосфоранов) на альдегиды или кетоны. Илиды обычно используют в свежеприготовленном виде. Получают их взаимод. трифенилалкилфосфония с литийорг. соед. или гексаалкилтриамидоалкилфосфония со щелочами.

Механизм В. р. можно представить след. образом:



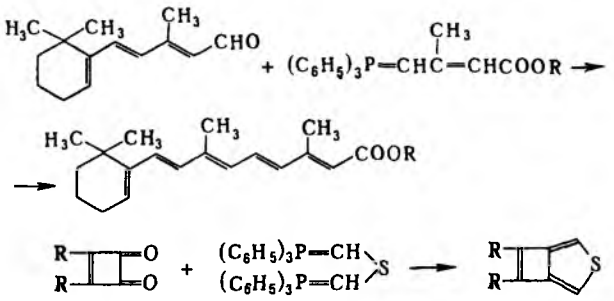
Обычно образуется смесь изомерных олефинов. Однако при соответствующем подборе реагентов и условий р-ции (напр., при использовании полярных апротонных р-рителей)

возможен синтез преим. одного из изомеров (*цис-* или *транс*-изомера).

В. р. широко используют в тонком орг. синтезе, напр. для получения альдегидов, содержащих на один атом С больше, чем в исходном соед., а также полиенов, гетероциклич. соед.:

$$RCHO + (C_6H_5)_3P{=}CHOR' \rightarrow$$

$$\rightarrow [RCH{=}CH(O)R'] \xrightarrow{H_2O} RCH_2CHO$$



Р-ция открыта Г. Виттигом в 1954.

Лит.: Джонсон А., Химия илидов, пер. с англ., М., 1969; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 5, М., 1983, с. 114–24. *Э. Е. Нифантьев.*

ВИЦ... (сокращение слова «вицинальный», от лат. vicinalis – соседний), составная часть названий орг. соед. с заместителями у соседних атомов углерода, напр. $ClCH_2CH_2Cl$ – *виц*-дихлорэтан, или гетероциклов с расположенными рядом гетероатомами, напр. *виц*-триазол (1,2,3-триазол).

ВЛАГОМЕ́РЫ И ГИГРО́МЕТРЫ. Влагомеры (В.) – приборы для измерения влажности жидких и твердых в-в, гигрометры (Г.) – влажности газов. Ранее Г. наз. приборы для определения влажности воздуха. В статье рассмотрены лишь те приборы, к-рые наиб. распространены при автоматич. измерениях в химии и хим. технологии.

Кулонометрические влагомеры и гигрометры. В Г. этого типа чувствительный элемент выполнен в виде трубчатого корпуса из электроизоляц. материала, внутри к-рого размещены две несоприкасающиеся спирали (электроды) из Pt и Rh. Пространство между спиралями заполнено адсорбентом – частично гидратированным P_2O_5. К электродам подведено напряжение, обеспечивающее электролиз поглощенной влаги. Анализируемый газ с постоянным расходом пропускают через элемент, и водяные пары практически полностью поглощаются P_2O_5. Ток электролиза связан с концентрацией влаги соотношением:

$$I = 10^3\, cQnFM^{-1},$$

где I – сила тока, А, c – концентрация влаги, кг/м^3, Q – расход газа, м^3/с, n – число электронов, необходимое для электролиза одной молекулы воды, F – число Фарадея, M – мол. масса воды.

Диапазон измерений от 10^{-5} до 0,1%. Недостаток прибора – невозможность измерения влажности газов, к-рые содержат щелочные и полимеризующиеся компоненты. В первом случае P_2O_5 реагирует со щелочным компонентом, во втором служит инициатором полимеризации, а образующаяся пленка полимера препятствует поступлению водяных паров к пов-сти адсорбента. При наличии в газе паров спирта возникает дополнит. погрешность, связанная с его гидролизом и образованием дополнит. влаги.

В кулонометрич. В. при анализе жидкостей влага извлекается из них потоком сухого газа, и затем влажный газ анализируется описанным выше способом. При определении влажности твердых сыпучих материалов известная навеска в-ва продувается постоянным потоком сухого газа (при необходимости – с одновременным подогревом пробы), к-рый далее поступает в чувствительный элемент. Зависимость между концентрацией влаги и силой тока определяется ф-лой:

$$c = M/GnF \int_0^T IdT,$$

где G – масса пробы, T – длительность измерения, выбираемая т. обр., чтобы остаточная влага в навеске была пренебрежимо мала.

Погрешность кулонометрич. приборов обычно 1–5% при концентрации влаги порядка сотых долей процента и 10–20% при концентрации 10^{-4}–10^{-3}%. Постоянная времени (время р-ции прибора на изменение влажности) от десятков сек до 10 мин при концентрации влаги соотв. в диапазонах 10^{-2}–10^{-1} и 10^{-4}–10^{-3}%. Эти приборы применяют, в частности, для определения влажности полимеров (напр., полиэтилена и полипропилена), а также для контроля влажности воздуха, предназначенного для питания контрольно-измерит. приборов.

Пьезосорбционные влагомеры и гигрометры. Действие их основано на зависимости собственной частоты колебаний кварцевого резонатора от его массы. Кристалл кварца покрывают слоем в-ва, избирательно сорбирующего водяные пары. Изменение частоты резонатора зависит от массы поглощенной влаги и, следовательно, от концентрации влаги в атмосфере, окружающей кристалл: $\Delta F = -kF^2\Delta m$, где F – собств. частота колебаний резонатора (обычно 5–15 МГц), k – коэф., зависящий от типа и геометрии кристалла, Δm – изменение массы кристалла (в кг). Как правило, ΔF достигает неск. кГц. Для измерения относит. влажности (отношение парциального давления водяного пара к давлению насыщ. пара при одних и тех же давлении и т-ре) в пределах 0–100% в кач-ве сорбентов используют гидрофильные полимеры, в частности поликапроамид. Толщина пленки полимера, наносимой на кристалл резонатора, не превышает неск. мкм, постоянная времени при применении поликапроамида 15 с, диапазон т-р от 5 до 60 °С, погрешность неск. %. Определению мешает присутствие паров спиртов, NH_3 и др. полярных соед., сорбируемых полимером. При измерениях микроконцентраций влаги используют высокоэффективные адсорбенты, напр. силикагель. При этом ниж. предел определения концентрации влаги порядка 10^{-4}%.

Пьезосорбционные приборы устойчивы к перегрузкам по влажности, имеют небольшие массу и габариты. В. используют, напр., в пром-сти орг. синтеза (в произ-ве бензола, толуола, циклогексана и др. углеводородов), Г. – в установках кондиционирования воздуха в пром-сти хим. волокон.

Электросорбционные гигрометры. Принцип их действия состоит в измерении электрич. проводимости в-ва, поглощающего влагу. Адсорбенты: Al_2O_3, LiCl, силикагель, SnO_2, цеолиты, асбест и др. Наиб. распространены датчики на основе первых двух адсорбентов.

При использовании Al_2O_3 чувствительный элемент, выполненный из алюминия, является одним из электродов датчиков. На его пов-сть электролитич. способом наносят тонкую пористую пленку Al_2O_3. Тонкий паропроницаемый слой Au или графита на этой пленке образует второй электрод. Полное сопротивление такого элемента зависит от концентрации влаги в среде, окружающей адсорбент, и измеряется с использованием переменного тока пром. частоты. Датчики на основе Al_2O_3 позволяют, в частности, определять содержание влаги в пропилене, бутиленах и др. олефинах от 10^{-6} до неск. % и обладают высоким быстродействием.

Применяют также т. наз. подогревные хлористолитиевые датчики, в к-рых между электродами электрич. нагревателя помещают волокнистый материал, пропитанный водным р-ром LiCl. Т-ра нагрева, измеряемая термометром сопротивления, служит мерой влажности газа. Эти приборы обладают меньшей, чем датчики на основе Al_2O_3, погрешностью, большей стабильностью показаний и более широким температурным диапазоном измерения (150–200 °С).

Диэлькометрические влагомеры и гигрометры. Их действие основано на сильной зависимости диэлектрич. проницаемости в-в (ε) от содержания в них влаги; это обусловлено аномально большой ε воды (81 при 20 °С). Измерение ε в диапазоне средних частот тока (0,1–30 МГц) сводится к определению емкости C конденсатора, между обкладками (электродами) к-рого помещено исследуемое в-во ($C = C_0\varepsilon$, где C_0 – емкость незаполненного конденсатора). В диапазоне сверхвысоких частот (30 МГц – 300 ГГц) измеряют частоту колебаний объемного резонатора, в к-ром находится влажное в-во.

Для определения влажности жидкостей и газов применяют обычно датчики с цилиндрич. коаксиальными или плоскопараллельными электродами. Миним. предел измерения содержания влаги составляет: в жидкостях от 0,01 до 0,1%, в газах от 0,05 до 0,1%. Погрешность ие превышает 2,0–2,5% при высокой влажности и до 10% при приближении к миним. пределу. Постоянная времени 1–2 мин.

Влажность твердых сыпучих материалов определяют с помощью датчиков с кольцевыми или др. электродами, расположенными в одной плоскости. Миним. предел и погрешность измерений от 0,1 до 0,2%. На результат определения оказывают влияние характер взаимод. влаги с материалом, а также гранулометрич. состав и степень уплотнения или предварит. измельчения пробы. При использовании диапазона сверхвысоких частот удается бесконтактно измерять содержание влаги в материалах, движущихся на конвейере.

Диэлькометрич. В. применяют в произ-ве минер. удобрений, в горнохим. пром-сти, диэлькометрич. Г.– обычно для определения влажности агрессивных газов (напр., NH_3, H_2S).

ЯМР-влагомеры. Принцип их действия заключается в резонансном поглощении энергии высокочастотиого электромагн. поля входящими в состав воды ядрами водорода в постоянном магн. поле (см. *Ядерный магнитный резонанс*). Величина поглощенной энергии служит мерой влажности материала. Достоинства этих В.: высокая избирательность и возможность бесконтактного измерения. Кроме того, анализируя резонансную кривую поглощения, можно определять также характер взаимод. влаги с в-вом, т. к. ширина кривой изменяется при переходе от своб. влаги к адсорбированной. Диапазон измерения концентраций от 0 до 100%. Погрешиость зависит от плотности, состава в-ва и характера взаимод. с ним влаги и колеблется от 10^{-3} до неск. %. Постоянная времени от неск. секунд до 1 мин и более. ЯМР-влагомеры используют, в частности, в произ-ве пластич. масс (для определения влажности пресспорошков) и в научных исследованиях (для измерения содержания влаги в твердых сыпучих материалах, реже в жидкостях).

Нейтронные влагомеры. Их действие основано на замедлении ядрами водорода потока быстрых нейтронов. При этом последние теряют энергию и превращ. в медленные нейтроны. Если главный водородсодержащий компонент в в-ве – вода, а замедление нейтронов, вызванное присутствием др. элементов, достаточно мало, можно оценить содержание влаги, измеряя плотность потока медленных нейтронов. Для получения быстрых нейтронов применяют, как правило, радиоактивные источники, содержащие Be в смеси с одним из радиоактивных элементов,– Ra, Po или Pu (интенсивность 10^3–10^5 нейтронов в 1 с). Детекторы – борные или сцинтилляционные счетчики или комбинация нз кадмиевой фольги и галогенного счетчика. Измерения проводят при размещении источника и счетчика как в толще материала, так и на его пов-сти. Диапазон определения от 0 до 100%. Погрешность – от 0,5 до 2,0% – обусловлена наличием в анализируемом в-ве ных, помимо воды, водородсодержащих соед., а также элементов с большим сечением захвата нейтронов (Cl, B, Li и др.). Сильное влияние оказывают также изменения плотности в-ва. Поэтому для снижения погрешности вводят соответствующие поправки. Нейтронные В. применяют для тех же целей, что и ЯМР-влагомеры.

Гигрометры, основанные на измерении точки росы. Анализируемый газ охлаждают до т-ры, отвечающей т-ре насыщения водяного пара, т. е. до *росы точки*. Эту т-ру определяют в момент начала конденсации пара (выпадение росы) на плоской полированной пов-сти зеркальца. Для охлаждения газа используют дросселирующие, термоэлектрич., термомагн. и др. устройства. Момент выпадения росы фиксируется фотоэлектрич. (по изменению рассеяния света) или кондуктометрич. методом. В последнем случае измеряют поверхностное сопротивление зеркальца, на к-ром находится конденсат. Применяют также радиац. детекторы, основанные на поглощении α- или β-излучений. Зная точку росы и т-ру (t) аиализируемого газа, можно вычислить относит. влажность по ф-ле: $\varphi = p_1/p_2$, где p_1 и p_2 – соотв. давления насыщ. водяного пара при точке росы и t (см. *Газов увлажнение*).

Достоинства этих Г.: низкий предел обнаружения влаги (точка росы -100 °С, что отвечает концентрации 10^{-6}%); погрешиость лучших образцов от 0,3 до 0,5 °С, и, как правило, не выше 1 °С. Длительность измерения от иеск. секунд при высокой влажности до десятков мин при ниж. пределе измерения. Недостаток: невозможиость определения содержания влаги в газах (парах), т-ра конденсации к-рых выше, чем измеряемая точка росы (иапр., в пропилене). Эти Г. широко применяют в заводских лабораториях.

Психрометры. Основаны на определении разности т-р двух термометров – обычного, или сухого ($t_с$), и мокрого ($t_м$), т. е. непрерывио увлажияемого так, что на его пов-сти поддерживается влажность, соответствующая иасыщению при данной т-ре. Оба термометра помещены в анализируемую среду (газ). Т-ра мокрого термометра снижается вследствие испарения влаги, обусловленного разиостью ее концентраций на термометре и в анализируемом газе, и зависит от относит. влажности, к-рая м. б. найдена по ф-ле:

$$\varphi = p_м/p_с - [Ap(t_с - t_м)],$$

где $p_м$ и $p_с$ – соотв. давления иасыщ. пара при $t_м$ и $t_с$; p – атм. давление, A – психрометрич. коэф., зависящий от конструкции прибора и параметров исследуемого газа.

В кач-ве датчиков т-ры используют стеклянные термометры и термометры сопротивления. Пределы измерения 20–100% прн т-рах от -5 до 40 °С, погрешность 3–10%, длительность измереиия ие превышает неск. мин. Недостаток: возможность загрязнения фитиля, смачивающего мокрый термометр, пылью, твердыми частицами и иарушение из-за этого градуировочной характеристики.

Оптические влагомеры и гигрометры. Действие этих приборов основано на поглощении влагой ИК-излучения, преим. в коротковолиовой области (длина волны 0,8–4,0 мкм). В этом диапазоне спектр воды содержит ряд интенсивных полос поглощения с центрами, соответствующими длинам волн 0,94; 1,1; 1,38; 1,87; 2,7; 3,2; 3,6 мкм. Источники излучения – лампы накаливания, лазеры, а при зондировании атмосферы – солнечная радиапия. Приемники излучения: избирательные – оптико-акустические, интегральные – фоторезисторы (наиб. чувствительны), а также термометры и болометры. Область применения абсорбц. разновидности метода – определение содержания влаги в жидкостях (напр., в метаноле и уксусной к-те) и твердых пленочных материалах. Диапазон измерения 10^{-5}–20%, предел погрешности не выше неск. %.

Модификация метода, в к-рой используется рассеянное излучение, позволяет получать информацию о диспергированной воде в эмульсиях. Для контроля влажности твердых материалов используют метод индикации отраженного излучения (погрешность 5–10%). Достоинства В.: широкий диапазон определяемых концентраций (шкалы 0–0,5% и 0–80%), возможность бесконтактного измерения влажности материалов, движущихся на конвейере (напр., минер. удобрений), высокое быстродействие. Недостаток: дополнит. погрешность, обусловленная возможной неоднородностью концентрационного поля при измерении содержания влаги в поверхностном слое материала.

Лит. Берлинер М И, Измерения влажности, 2 изд., М., 1973, Иващенко В Е, Пинхусович Р Л, Коломыйцев В П., Методы и приборы для измерения относительной влажности, М, 1977, Теория и практика экспрессного контроля влажности твердых и жидких материалов, М., 1980, Соков И А., Вапияр Г Д, Метрологическое обеспечение гигрометрии, М, 1982.

Р Л Пинхусович

ВЛАГОПРОНИЦА́ЕМОСТЬ полимеров, способность полимерных материалов пропускать водяные пары при наличии перепада давления последних. Зависит от хим. состава и структуры полимера, концентрации воды в нем и т-ры. Коэф. В. (W) определяется массой паров воды, прошедшей в единицу времени через единицу площади при единичных толщине и перепаде давления водяных паров; связан с коэф. р-римости (S) и коэф. диффузии (D) ур-нием: $W = DS$. Диффузия паров воды в гидрофобных полимерах (полиолефинах, фторопластах, феиопластах и др.) происходит так же, как диффузия инертных газов (см. *Газопроницаемость*). Гидрофильные полимеры (напр., целлюлоза, поливиниловый спирт, полиамиды) содержат полярные группы, способные образовывать с водой водородные связи. Коэф. диффузии таких полимеров зависят от содержания в них воды. Измеиение D с содержанием воды в полимере м. б. оценено с хорошим приближением по формуле:

$$\lg D = \lg D_0 + 0{,}08\,c,$$

где D_0 – коэф диффузии при содержании воды в полимере, стремящемся к нулю, c – содержание воды на 100 г полимера.

Коэф. В. уменьшается с понижением гидрофильности, увеличением степени кристалличности полимера и числа поперечных хим. связей между макромолекулами в сетчатых полимерах. Ниже приведены значения коэф. В. для нек-рых полимерных пленок при 20–25 °С ($W \cdot 10^{-8}$, г/см·ч мм рт. ст.):

Полидиметилсилоксан	20
Поли-ε-капроамид	4–8
Полиметилметакрилат (орг стекло)	3–4
Полиэтилентерефталат	2–5
Полистирол	2–4
Поливинилхлорид	1,3
Полиэтилен низкой плотности	0,2–0,4
Политетрафторэтилен	0,01–0,04
Политрифторхлорэтилен	0,006–0,015

Коэф. В. может быть определен манометрич., весовым, радиоизотопным и др. методами. В маиометрич. методе измеряют скорость изменения давления в вакуумированной камере, «замкнутой» испытуемой пленкой; в камеру через плеику поступают пары воды. Очень просты весовые методы. По одному из них периодически взвешивают содержащий воду стаканчик, «замкнутый» испытуемой пленкой и помещенный в эксикатор с осушителем. Для определения В. чаще используют нестандартные устройства и приспособления.

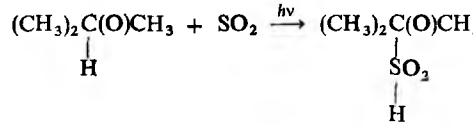
Лит. Коиструкциоиные свойства пластмасс под ред Э Бэра, пер с англ., М, 1967, Ваи Кревелеи Д В, Свойства и химическое строеиие полимеров, пер с англ., М, 1976, с 291–307, Воробьева Г Я, Химическая стойкость полимериых материалов, М., 1981, Бухина М Ф, Техиическая фнзика эластомеров, М, 1984

Н Н Павлов

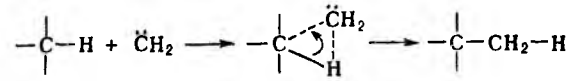
ВЛА́ЖНОСТЬ, содержание влаги (воды) в газах, жидкостях или твердых телах. Абс. В., или влагосодержание, – отношение массы жидкости к массе сухой части материала; отиосит. В. – отношение массы жидкости к массе влажного материала. В. существенно влияет на скорость многих хим. р-ций (напр, взаимод. хлора со щелочными металлами или водородом), коррозию металлов, слеживаемость минер. удобрений, устойчивость в-в при хранении и т п

В воздуха играет важную роль в хим. технологии. Только при определенной относит. В. воздуха возможны нормальное функционирование взрывоопасных произ-в (напр, при В. выше 55% удается избежать накопления зарядов статич. электричества), испытание материалов в стандартных условиях, проведение химико-технол процессов (напр, сушки), правильная и безотказная работа механизмов, контрольно-измерит. приборов (напр., аналит. весов), ЭВМ и т д См также *Газов увлажнение*. Об измерении В. в-ва и материалов и методах удаления из них влаги см., иапр., *Акваметрия*, *Влагомеры и гигрометры*, *Газов осушка*, *Росы точка*, *Сушка*.

ВНЕДРЕНИЯ РЕА́КЦИЯ (р-ция включения), включение атома или группы атомов в молекулу, сопровождающееся разрывом σ-связи (обычио С—Н), напр

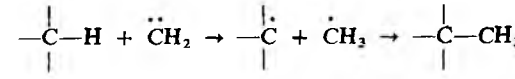


В. р. характерна для карбенов Внедрение по связи С—Н синглетного карбена осуществляется через циклич. переходное состояние с участием вакантной и заполненной несвязывающих орбиталей карбена·



Р-ция проходит нерегиоселективно, т к равновероятно образование такого переходного состояния с участием любой связи С—Н.

Триплетный карбен внедряется по радикальному механизму:



В этом случае скорости отрыва атома Н от первичного, вторичного или третичного атома С относятся как 1 14 150 В зависимости от строения радикалов различаются также и скорости их рекомбинации Эти факторы обусловливают нек-рую региоселективность последней р-ции

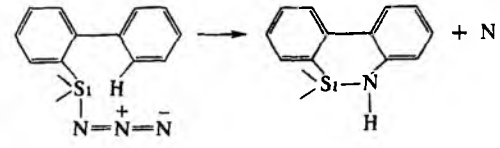
Известны случаи внедрения карбенов по связи С—С (см *Вольфа перегруппировка*), S—H, N—H, металл—H, C—B и др, а также нитренов по связи С—С (см. *Курциуса реакция*).

Внедрение в молекулу атома металла (окислительное внедрение, или окислительное присоединеиие) происходит, напр, при синтезе реактивов Гриньяра:

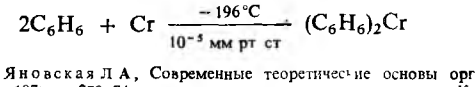
$$CH_3—I + Mg \rightarrow CH_3—Mg—I$$

Механизмы таких р-ций разнообразны и мало изучены

В нек-рых случаях внутримол. циклизацию также рассматривают как В р, напр..



К В. р иногда относят включение к-л соед в координационную сферу металла, напр



Лит Яновская Л А, Современные теоретические основы органической химии, М 1978 с 270 74

К П Бутин

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕ́НИЕ МОЛЕКУ́Л, вращение фрагментов молекулы относительно друг друга вокруг соединяющей их хим связи Обусловливает возникновение разл. конформаций молекулы, характеризуемых определенными значениями потенциальной энергии Последняя меняется периодически при изменении угла относит. поворота φ фрагментов молекулы (волчков) и описывается потен-

циальной ф-цией внутр. вращения (В. в.) $V(\varphi)$. Максимумы потенциальных кривых (см. рис. 1) соответствуют неустабильным конформациям, минимумы – стабильным. Высота максимума по отношению к соседнему минимуму наз. потенциальным барьером В. в. V_0. В зависимости от соотношения значений V_0 и тепловой энергии молекул, равной kT (k – постоянная Больцмана, T – абс. т-ра в К), различают своб. В. в., когда $V_0 \ll kT$ (напр., вращение метильных групп в $CH_3C{\equiv}CCH_3$), и заторможенное В. в., когда $V_0 \approx kT$ (напр., в C_2H_6, для к-рого $V_0 = 12{,}5$ кДж/моль). При $V_0 \gg kT$ В. в. отсутствует, как, напр., в молекуле $CH_2{=}CH_2$ при обычных т-рах. При своб. В. в. любые относит. ориентации вращающихся групп (т. е. все конформации) практически равновероятны. При заторможенном В. в. и его отсутствии существуют преим. стабильные конформации, причем в первом случае между ними осуществляются конформационные переходы, а во втором нет. Появление потенциального барьера В. в. вокруг одинарной связи приближенно можно объяснить невалентными взаимод. атомов вращающихся фрагментов, природа к-рых та же, что и у *межмолекулярного взаимодействия*. Более строгое объяснение м. б. получено при квантовомех. рассмотрении с использованием неэмпирич. методов.

Число максимумов (и минимумов) потенциальной ф-ции В. в. для φ в пределах от 0 до 2π (т. е. кратность барьера $n = 2\pi/l$, где l – период ф-ции) зависит от природы атомов, связывающих вращающиеся фрагменты молекулы, числа и кратности образуемых каждым из этих атомов связей и от валентных углов. Так, для молекулы H_2O_2 барьер двукратный, для C_2H_6 – трехкратный, для CH_3BF_2 – шестикратный. Чем выше порядок связи, вокруг к-рой происходит вращение, тем больше величина V_0. Общее выражение $V(\varphi)$ можно представить мат. рядом Фурье:

$$V(\varphi) = a_0 + \sum_m a_m \cos nm\varphi,$$

где a_0, a_m – коэф., $m = 1,2,3\ldots$ В случае симметричного трехкратного барьера (напр., когда волчок – группа CH_3, имеющая поворотную ось симметрии 3-го порядка C_3) $n = 3$, и при $m = 1$ $V(\varphi) = (V_0/2)(1 - \cos 3\varphi)$, т. е. $V(\varphi)$ описывает положение минимумов ($V = 0$) и максимумов ($V = V_0$) потенциальной кривой; последующие члены ряда будут уточнять лишь ее форму (крутизну). Решение соответствующей квантовомех. задачи при заданном виде $V(\varphi)$ в принципе позволяет найти набор энергетич. уровней для заторможенного В. в. Общий характер уровней энергии для трехкратного барьера показан на рис. 1.

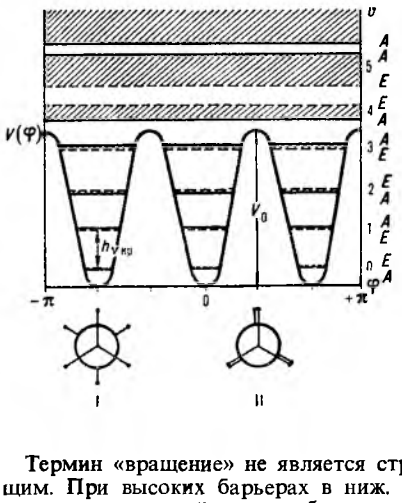


Рис. 1. Потеициальиая ф-ция и уровин энергии заторможенного внутр. вращения для молекул, подобных этану. I – стабильные заторможенные (шахматные) конформации, II – заслоненные нестабильные конформации.

Термин «вращение» не является строгим и исчерпывающим. При высоких барьерах в ниж. части потенциальных ям система уровней энергии больше соответствует колебат. характеру движения и м. б. описана даже в приближении гармонического осциллятора: $E(v) = h\nu_{кр}(v + 1/2)$, где v – колебат. квантовое число, $\nu_{кр}$ – частота крутильного колебания (т. е. частота перехода; на рис. 1 показан стрелкой). Она связана с V_0 приближенной ф-лой: $\nu_{кр} = (n/2\pi)\sqrt{V_0/2I_{пр}}$, где $I_{пр} = (I_1 I_2)/(I_1 + I_2)$ – приведенный момент инерции (I_1 и I_2 – моменты инерции групп атомов, вращающихся одна относительно другой). Более строгое решение приводит к появлению полносимметричного A и вырожденного E подуровней, относящихся к данному значению v, причем расщепление, показанное на рис. 1 заштрихованными областями, отражает вращат. характер внутримол. движения. При больших V_0 и малых v расщепление $A-E$ пренебрежимо мало, но по мере приближения к вершине барьера (увеличении v) это расщепление (или роль вращения) возрастает. Выше барьера расстояния между подуровнями A и E с одним и тем же значением v становятся даже намного больше, чем между заштрихованными областями решений с разными v, т. е. полностью преобладает вращение. При $V_0 \approx 0$ квантовомех. задача решается так же, как для своб. ротатора: $E_{вр} = (h^2/8\pi^2 I_{пр})J(J+1)$, где J – вращательное квантовое число.

При отсутствии осевой симметрии волчков, напр. в молекулах 1,2-дизамещенных этана, заторможенное В. в. приводит к явлению поворотной изомерии, представляющей собой частный случай конформационной изомерии (см. *Конформационный анализ*), когда устойчивым конформациям соответствуют разные по глубине минимумы потенциальной энергии, т. е. возникают различающиеся по форме и св-вам поворотные изомеры (конформеры). В частности, у молекул типа 1,2-дизамещенных этана имеются три стабильных конформации – одна *транс-* (или *анти-*) и две *гош-*конформации (см. рис. 2). Относит. стабильность поворотных изомеров определяется разностью их энергий ΔE, т. е. разностью значений энергии в минимумах потенциальной кривой. Напр., *транс*-изомер 1,2-дихлорэтана более устойчив, чем *гош*-изомер, т. к. его энергия (в газовой фазе) ниже на $\sim 5{,}6$ кДж/моль. При достаточно низких потенциальных барьерах (неск. десятков кДж/моль) поворотные изомеры находятся в термодинамич. равновесии, положение к-рого зависит от т-ры, давления и природы среды. Для барьеров порядка 10 кДж/моль время жизни конформеров составляет $\sim 10^{-10}$ с. При высоких значениях V_0 (выше ~ 100 кДж/моль), когда В. в. отсутствует, конформеры даже при малой разности их энергий могут существовать как индивидуальные в-ва. В. в. молекул возможно в газовой и жидкой фазах, параметры $V(\varphi)$ зависят от характера среды и электронного состояния молекулы. В кристаллах В. в., как правило, отсутствует и стабилен лишь один конформер; иногда существуют твердые фазы (напр., у некоторых фреонов), в которых стабильны разные конформеры и между ними осуществляются переходы.

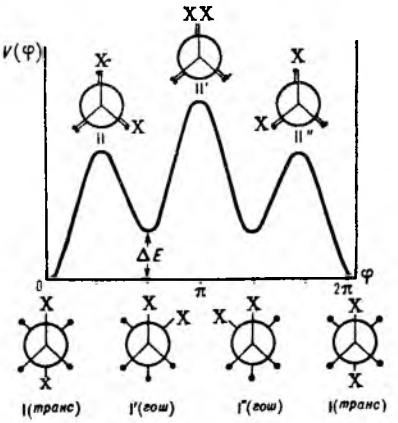


Рис. 2. Потенциальная ф-ция внутр. вращения молекул типа 1,2-дизамещенного этана. I – I'' – поворотные изомеры (конформеры), или стабильные заторможенные конформации, II – II'' – нестабильные заслоненные конформации.

Явления заторможенного В. в. и поворотной изомерии молекул оказывают влияние на термодинамич., электрич.,

оптич. и др. св-ва веществ. В. в. необходимо учитывать при расчете термодинамич ф-ций методами статистич. термодинамики. Напр, для CH_3SH опытное значение энтропии $S^0_{279,12} = 251{,}7$ Дж/(моль·К), а расчетное (без учета В. в) на 8,4 Дж/(моль·К) меньше. С др. стороны, если исходить из предположения о свободном В. в., расчетная величина $S^0_{279,12}$ превышает опытную на 2,0 Дж/(моль·К); следовательно, в молекуле CH_3SH существует заторможенное В. в. вокруг связи С—S

В случае поворотной изомерии св-ва в-ва определяются как св-ва равновесной смеси изомеров и зависят от внеш. условий, влияющих на положение равновесия. Напр., эффективный дипольный момент μ зависит от т-ры. Если μ поворотных изомеров различны, как, напр., у *транс-* ($\mu = 0$) и *гош-* ($\mu \neq 0$) конформеров 1,2-дихлорэтана, то при изменении т-ры значение измеряемого μ будет приближаться к значению, характерному для изомера, концентрация к-рого будет при этом возрастать.В жидкой фазе и в среде полярных р-рителей повышается устойчивость более полярного *гош*-изомера в результате взаимод. молекул р-рителя и растворенного в-ва. Поворотные изомеры, имея разл. равновесные конфигурации, различаются своими колебат. и вращат. спектрами. При увеличении числа осей В. в. в молекуле возрастает и число ее возможных конформаций.

Представления, связанные с В. в. и поворотной изомерией молекул, применяют в теории строения как низкомол., так и высокомол. соединений. Разработаны методы и схемы конформационных расчетов достаточно сложных молекулярных систем на основе мех. моделей, получили также развитие полуэмпирич и неэмпирич. квантовомех. расчеты потенциальных ф-ций В. в. молекул. Для изучения явлений В в. и поворотной изомерии молекул используют методы спектроскопии: ИК, комбинац. рассеяния, микроволновой, УФ, ЯМР, ЭПР, а также методы газовой электронографии, поглощения ультразвука, некогерентного, неупругого рассеяния нейтронов, измерения дипольных моментов, диэлектрич. потерь и др.

Лит Мидзусима С., Строение молекул и внутреннее вращение, пер с англ, М, 1957, Волькенштейн М В, Конфигурационная статистика полимерных цепей, М–Л, 1959, Пентин Ю А, Вращательная изомерия молекул, М, 1969, Внутреннее вращение молекул, под ред В Дж Орвилл-Томаса, пер с англ, М, 1977

Ю А Пентин

ВНУ́ТРЕННЯЯ ЭНЕ́РГИЯ, термодинамич. ф-ция состояния системы, ее энергия, определяемая внутр. состоянием. В. э. складывается в осн. из кинетич. энергии движения частиц (атомов, молекул, ионов, электронов) и энергии взаимод. между ними (внутри- и межмолекулярной). На В. э. влияет изменение внутр. состояния системы под действием внеш. поля; во В. э. входит, в частности, энергия, связанная с поляризацией диэлектрика во внеш. электрич. поле и намагничиванием парамагнетика во внеш. магн. поле. Кинетич. энергия системы как целого и потенциальная энергия, обусловленная пространств. расположением системы, во В. э. не включаются. В термодинамике определяется лишь изменение В. э. в разл. процессах. Поэтому В. э. задают с точностью до нек-рого постоянного слагаемого, зависящего от энергии, принятой за нуль отсчета.

В. э. U как ф-ция состояния вводится *первым началом термодинамики,* согласно к-рому разность между теплотой Q, переданной системе, и работой W, совершаемой системой, зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути перехода, т. е. представляет изменение ф-ции состояния ΔU:

$$Q - W = \Delta U = U_2 - U_1, \qquad (1)$$

где U_1 и U_2 – В. э. системы в начальном и конечном состояниях соответственно. Ур-ние (1) выражает закон сохранения энергии в применении к термодинамич. процессам, т. е. процессам, в к-рых происходит передача теплоты. Для циклич. процесса, возвращающего систему в начальное состояние, $\Delta U = 0$. В изохорных процессах, т. е. процессах при постоянном объеме, система не совершает работы за счет расширения, $W = 0$ и теплота, переданная системе, равна приращению В. э.: $Q_V = \Delta U$. Для адиабатич. процессов, когда $Q = 0$, $\Delta U = -W$

В. э системы как ф-ция ее энтропии S, объема V и числа молей m_i i-того компонента представляет собой *термодинамический потенциал.* Это является следствием первого и второго начал термодинамики и выражается соотношением:

$$dU \leqslant TdS - pdV + \sum_i \mu_i dm_i,$$

где T – абс. т-ра, p – давление, μ_i – хим. потенциал i-того компонента. Знак равеиства относится к равновесным процессам, знак неравенства – к неравновесным. Для системы с заданными значениями S, V, m_i (*закрытая система* в жесткой адиабатной оболочке) В э. при равновесии минимальна. Убыль В. э. в обратимых процессах при постоянных V и S равна макс. полезной работе (см. *Максимальная работа реакции*).

Зависимость В. э. равновесной системы от т-ры и объема $U = f(T, V)$ наз. калорическим уравнением состояния. Производная В. э. по т-ре при постоянном объеме равна изохорной теплоемкости:

$$(dU/dT)_V = C_V.$$

В. э. идеального газа от объема не зависит и определяется только т-рой.

Экспериментально определяют значение В. э. в-ва, отсчитываемое от ее значения при абс. нуле т-ры. Определение В. э. требует данных о теплоемкости $C_V(T)$, теплотах фазовых переходов, об ур-нии состояния. Изменение В. э. при хим. р-циях (в частности, стандартная В. э. образования в-ва) определяется по данным о тепловых эффектах р-ций, а также по спектральным данным. Теоретич. расчет В. э. осуществляется методами статистич. термодинамики, к-рая определяет В. э. как среднюю энергию системы в заданных условиях изоляции (напр., при заданных T, V, m_i). В. э. одноатомного идеального газа складывается из средней энергии поступат. движения молекул и средней энергии возбужденных электронных состояний; для двух- и многоатомных газов к этому значению добавляется также средняя энергия вращения молекул и их колебаний около положения равновесия. В. э. 1 моля одноатомного идеального газа при т-рах порядка сотеи К составляет $3RT/2$, где R – газовая постоянная; она сводится к средней энергии поступат. движения молекул. Для двухатомного газа мольное значение В. э. – ок. $5RT/2$ (сумма поступат. и вращат. вкладов). Указанные значения отвечают закону равиораспределения энергии для названных видов движения и вытекают из законов классич. статистич. механики. Расчет колебат и электронного вкладов во В. э., а также вращат. вклада при низких т-рах требует учета квантовомех. закономерностей. В. э. реальных систем включает помимо вкладов, учитываемых для идеального газа, также среднюю энергию *межмолекулярных взаимодействий.*

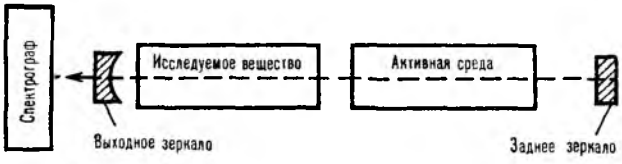
Лит. Ландау Л Д, Лифшиц Е М, Статистическая физика, 2 изд, М, 1964, Полторак О М, Лекции по химической термодинамике, М, 1971, Карапетьянц М Х, Химическая термодинамика, 3 изд, М, 1975

Н А Смирнова

ВНУТРИКО́МПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, см *Хелаты.*

ВНУТРИРЕЗОНАТО́РНАЯ ЛА́ЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКО́ПИЯ, вид *лазерной спектроскопии,* в к-рой исследуемое в-во в любом агрегатном состоянии помещают между зеркалами резонатора лазера на пути лазерного излучения, как показано на рисунке. Лазерное излучение, отражаясь от зеркал резонатора, многократно проходит через образец. При этом потери энергии излучения внутри резонатора вследствие рассеяния на зеркалах, отражения на окошках кювет (в случае жидкостей или газов), дифракции и др. причин компенсируются благодаря усилению излучения активной средой лазера.

Если исследуемое в-во поглощает излучение в области частот (длин волн), к-рые генерируются лазером, наблюдаемый спектр лазерного излучения меняется: в нем резко



ослабляются или вовсе исчезают соответствующие линиям поглощения участки спектра, т. е. появляются т. наз. провалы. Глубина провала определяется величиной поглощения образца. При этом ширина линий в спектре поглощения последнего должна быть много меньше ширины полосы люминесценции активной среды лазера, чтобы не происходило компенсации потерь энергии излучения, связанных с поглощением ее исследуемым в-вом.

В В. л. с. используют лазеры с большой длительностью импульса (10^{-6}–10^{-2} с) или непрерывного действия обычно с перестраиваемой частотой. Измеряют весь спектр исследуемого в-ва или узкий его участок с помощью резонансных детекторов, спектрографов высокого разрешения с фотографич. или фотоэлектрич. регистрацией. Приборы с зарядовой связью позволяют проводить экспрессные измерения за время одного лазерного импульса.

В. л. с. используется как один из наиб. чувствит. методов регистрации слабых линий поглощения; измеряемые значения коэф. поглощения 10^{-8}–10^{-10} $см^{-1}$ (в спектрофотометрии эти значения составляют 10^{-2}–10^{-3} $см^{-1}$). Причем самая высокая чувствительность достигается с применением лазеров непрерывного действия. Наиб. эффективно применение метода В. л. с. для анализа объектов (напр., газов, паров), в спектрах к-рых имеются узкие линии электронных и колебательно-вращат. переходов. Погрешность измерений определяется в осн. стабильностью работы лазера и, как правило, составляет 10–20%. Метод В. л. с. применяется: для анализа загрязняющих компонентов в атмосфере; для исследования и определения малых содержаний короткоживущих радикалов и молекул в газофазных р-циях; для анализа газообразных непредельных и галогензамещенных углеводородов (предел обнаружения $1 \cdot 10^{-6}$ г/л); для определения следовых кол-в Na, Li, Ba, Sr, V, а также Nd, La, Eu и нек-рых др. РЗЭ в р-рах (по сравнению с атомно-абсорбц. анализом пределы обнаружения элементов снижаются на 2–3 порядка); для исследования строения комплексных соединений (т. к. метод дает возможность наблюдать разрешение структуры сложных полос поглощения).

Лит.: Ахманова М. В. [и др.], «Ж. прикл. спектроскопии», 1981, т. 34, в. 5, с. 866–71; Саркисов О. М., Свириденков Э. А., «Ж. прикл. химии», 1981, т. 35, в. 5, с. 775–84; Аналитическая лазерная спектроскопия, под ред. Н. Оменетто, пер. с англ., М., 1982, с. 552–63; Лукьяненко С. Р., Макогон М. М., Синица Л. Н., Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия. Основы метода и применения, Новосиб., 1985.
М. В. Ахманова, С. Г. Иванов.

ВОДА (оксид водорода) H_2O, мол. м. 18,016, простейшее устойчивое соед. водорода с кислородом. Жидкость без запаха, вкуса и цвета.

Распространение в природе. В.–одно из самых распространенных на Земле соединений. Молекулы В. обнаружены в межзвездном пространстве. В. входит в состав комет, большинства планет солнечной системы и их спутников. Кол-во В. на пов-сти Земли оценивается в $1{,}39 \cdot 10^{18}$ т, бо́льшая часть ее содержится в морях и океанах. Кол-во доступных для использования пресных В. в реках, озерах, болотах и водохранилищах составляет $2 \cdot 10^{14}$ т. Масса ледников Антарктики, Антарктиды и высокогорных районов $2{,}4 \cdot 10^{16}$ т, примерно столько же имеется подземных вод, причем только небольшая их часть–пресные. В глубинных слоях Земли содержится значительно больше (по-видимому, не менее, чем на порядок) В., чем на пов-сти. В атмосфере находится ок. $1{,}3 \cdot 10^{13}$ т В. Вода входит в состав мн. минералов и горных пород (глины, гипс и др.), присутствует в почве, является обязат. компонентом всех живых организмов.

Изотопный состав. Существует 9 устойчивых изотопных разновидностей В. Содержание их в пресной воде в среднем следующее (мол. %): $^1H_2{}^{16}O$–99,73; $^1H_2{}^{18}O$–0,2; $^1H_2{}^{17}O$–0,04; $^1H^2H^{16}O$–0,03; остальные пять изотопных разновидностей присутствуют в В. в ничтожных кол-вах. Кроме стабильных изотопных разновидностей, в В. содержится небольшое кол-во радиоактивного $^3H_2$ (или T_2O). Изотопный состав прир. В. разного происхождения неск. варьирует. Особенно непостоянно отношение $^1H/^2H$: в пресных В.–в среднем 6900, в морской В.–5500, во льдах–5500–9000. По физ. свойствам D_2O заметно отличается от обычной В. (см. *Тяжелая вода*). В., содержащая ^{18}O, по св-вам ближе к В. с ^{16}O.

Строение молекулы и физические свойства. Атомы водорода и кислорода в молекуле В. расположены в углах равнобедренного треугольника с длиной связи О—Н 0,0957 *нм*; валентный угол Н—О—Н 104,5°; дипольный момент $6{,}17 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; поляризуемость молекулы $1{,}45 \cdot 10^{-3}$ $нм^3$; средний квадрупольный момент $-1{,}87 \cdot 10^{-41}$ Кл·$м^2$, энергия ионизации 12,6 эВ, сродство к протону 7,1 эВ. При взаимод. молекулы В. с др. атомами, молекулами и ионами, в т. ч. с другими молекулами В. в конденсир. фазах, эти параметры изменяются.

Нек-рые параметры, характеризующие св-ва В. в разных агрегатных состояниях при атм. давлении, приведены ниже (см. также табл. 1 и рис. 1, на к-ром указаны области существования разл. модификаций льда):

Т. кип., °С	100
Т. пл., °С	0
$t_{крит}$, °С	374,15
$p_{крит}$, МПа	22,06
$d_{крит}$, г/$см^3$	0,322
$\Delta H^0_{пл}$, кДж/моль	5,99
$\Delta H^0_{возг}$ льда при 273°К, кДж/моль	51,055
Плотность кристаллич. модификаций льда, г/$см^3$	
Ih (гексагон. структура) при 0°С	0,917
Ic (кубич. модификация) при –133°С	0,93
II при –33°С и 210 МПа	1,18
III при –22°С и 200 МПа	1,15
V при –5°С и 800 МПа	1,26
VI при 35°С и 800 МПа	1,34
VII при 25°С и 2500 МПа	1,65
Плотность жидкости при 20°С, г/$см^3$	0,998
Теплопроводность, МВт/(м·К)	
льда при 273 К	2,346
жидкости при 273 К	561
жидкости при 318 К	645
Электрич. сопротивление, Ом·м	
льда при 0°С	$0{,}4 \cdot 10^{6}$
жидкости при 0°С	$1{,}47 \cdot 10^{6}$
жидкости при 50°С	$18{,}9 \cdot 10^{6}$
Диэлектрич. проницаемость	
льда при 0°С	91
жидкости при 25°С	78,3
Показатель преломления	
льда при 0°С	1,3104
жидкости при 20°С	1,3333
пара при 0°С и 0,1 МПа	1,000252
Маги. восприимчивость	
льда при 0°С	$-12{,}683 \cdot 10^{-6}$
жидкости при 0°С	$-12{,}937 \cdot 10^{-6}$
жидкости при 25°С	$-12{,}985 \cdot 10^{-6}$
Коэф. изотермич. сжимаемости, $Па^{-1}$	
льда при 0°С	$12 \cdot 10^{-11}$
жидкости при 0°С	$51{,}1 \cdot 10^{-11}$
жидкости при 60°С	$45{,}5 \cdot 10^{-11}$
Температурный коэф. объемного расширения, $°С^{-1}$	
льда при 0°С	$-1{,}2 \cdot 10^{-4}$
жидкости при 0°С	$-3{,}4 \cdot 10^{-5}$
жидкости при 10°С	$9 \cdot 10^{-5}$
жидкости при 20°С	$2 \cdot 10^{-4}$

Физ. свойства В. аномальны. Плавление льда при атм. давлении сопровождается уменьшением объема на 9%. Температурный коэф. объемного расширения льда и жидкой воды отрицателен при т-рах соотв. ниже –210 °С и 3,98 °С. Теплоемкость C_p^0 при плавлении возрастает почти

Табл. 1.–СВОЙСТВА ВОДЫ И ВОДЯНОГО ПАРА, НАХОДЯЩИХСЯ В РАВНОВЕСИИ

Т-ра, °С	Плотн., г/см³		Теплопроводность, МВт/(м·К)		C_p^0, Дж/(моль·К)		Динамич. вязкость, мкПа·с		Давление пара, Па	$\Delta H^0_{исп}$, кДж/моль	γ, Н/м
	жидкость	пар	жидкость	пар	жидкость	пар	жидкость	пар			
0	0,99987	$4,85\cdot10^{-6}$	561,0	17,1	75,973	33,581	1792	9,22	$6,108\cdot10^{2}$	45,058	75,65
10	0,99973	$9,40\cdot10^{-6}$	580,0	17,6	75,541	33,653	1308	9,46	$1,2271\cdot10^{3}$	44,632	74,22
20	0,99823	$1,729\cdot10^{-5}$	598,5	18,2	75,342	33,761	1003	9,73	$2,3368\cdot10^{3}$	44,207	72,74
30	0,99567	$3,037\cdot10^{-5}$	615,5	18,9	75,288	33,924	797,7	10,01	$4,2417\cdot10^{3}$	43,782	71,20
40	0,99224	$5,116\cdot10^{-5}$	630,6	19,6	75,288	34,122	653,1	10,31	$7,3749\cdot10^{3}$	43,355	69,00
60	0,98324	$1,302\cdot10^{-4}$	654,4	21,2	75,396	34,662	466,8	10,94	$1,9919\cdot10^{4}$	42,488	66,24
80	0,97183	$2,934\cdot10^{-4}$	669,8	23,0	75,613	35,473	354,9	11,60	$4,7359\cdot10^{4}$	41,597	62,68
100	0,95838	$5,977\cdot10^{-4}$	678,8	25,1	75,955	36,644	282,1	12,28	$1,01325\cdot10^{5}$	40,665	58,92
120	0,9434	$1,121\cdot10^{-3}$	683,0	27,5	76,477	38,265	232,1	12,97	$1,9854\cdot10^{5}$	39,813	54,97
150	0,9173	$2,547\cdot10^{-3}$	681,7	31,6	77,648	41,797	181,9	14,02	$4,7597\cdot10^{5}$	38,087	48,75
200	0,8649	$7,862\cdot10^{-3}$	663,3	40,1	80,117	51,940	133,6	15,78	$1,5551\cdot10^{6}$	34,933	37,68
250	0,7992	$1,998\cdot10^{-2}$	625,5	51,3	87,719	70,586	105,8	17,59	$3,9776\cdot10^{6}$	30,874	26,05
300	0,7122	$4,621\cdot10^{-2}$	547,5	69,6	103,952	110,618	85,81	19,74	$8,5917\cdot10^{6}$	25,276	14,37
350	0,5745	0,1136	445,0	134,2	181,601	287,355	65,68	23,72	$1,6537\cdot10^{7}$	15,119	3,68

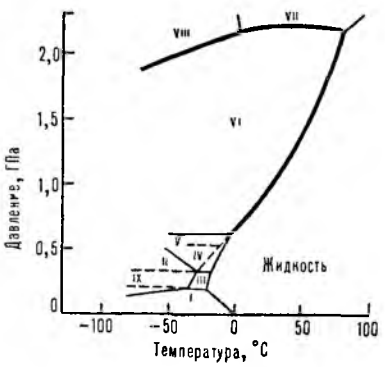


Рис. 1. Фазовая диаграмма воды.

вдвое и в интервале 0–100 °С почти не зависит от т-ры (имеется минимум при 35 °С). Минимум изотермич. сжимаемости ($44,9\cdot10^{-11}$ $Па^{-1}$), наблюдаемый при 46 °С, выражен довольно четко. При низких давлениях и т-рах до 30 °С вязкость В. с ростом давления падает. Высокие диэлектрич. проницаемость и дипольный момент В. определяют ее хорошую растворяющую способность по отношению к полярным и ионогенным в-вам. Благодаря высоким значениям C_p^0, $\Delta H^0_{пл}$ и $\Delta H^0_{исп}$ вода – важный регулятор климатич. условий на земле, стабилизирующий т-ру на ее пов-сти. Кроме того, близость угла Н—О—Н к тетраэдрическому (109° 28′) обусловливает рыхлость структур льда и жидкой воды и, как следствие, аномальную зависимость плотности от т-ры. Поэтому не промерзают до дна крупные водоемы, что делает возможным существование в них жизни.

Взаимодействие между молекулами воды. Структура конденсированных фаз. Молекулы В., обладая значит. дипольным моментом, сильно взаимод. друг с другом и полярными молекулами др. в-в. При этом атомы водорода могут образовывать водородные связи с атомами О, N, F, Cl, S и др. В водяном паре при невысоких т-рах и умеренных давлениях присутствует небольшое кол-во (ок. 1% при т-ре кипения и атм. давлении) димеров В. (для них $\Delta H^0_{обр} \sim 15$ кДж/моль), расстояние между атомами кислорода ~ 0,3 нм. В конденсиров. фазах каждая молекула В. образует четыре водородные связи: две – как донор протонов и две – как акцептор протонов. Средняя длина этих связей в кристаллич. модификациях льда и кристаллогидратах ок. 0,28 нм. Угол О—Н...О стремится к 180°. Четыре водородные связи молекулы В. направлены приблизительно к вершинам правильного тетраэдра (рис. 2).

Структура модификаций льда представляет собой трехмерную сетку. В плотных модификациях VI–VIII, устойчивых при высоких давлениях, можно даже выделить две такие сетки, «вставленные» одна в другую. В модификациях, существующих при низких давлениях (льды Ih и Ic), связи Н—О—Н почти прямолинейны и направлены к вершинам практически правильного тетраэдра. В модификациях II–VI связи искривлены и углы между ними отличаются от тетраэдрического, что обусловливает увеличение плотности по сравнению с плотностью обычного льда.

Но плотность модификаций II–VI значительно ниже той, к-рой мог бы обладать лёд при плотной упаковке молекул. Только в модификациях VII и VIII достигается достаточно высокая плотность упаковки: в их структуре две правильные сетки, построенные из тетраэдров (аналогичные существующим в кубич. низкотемпературном льде Ic, изоструктурном алмазу), вставлены одна в другую; при этом сохраняется система прямолинейных водородных связей, а координац. число по кислороду удваивается и достигает 8. Расположение атомов кислорода во льдах VII и VIII подобно расположению атомов в α-железе и многих др. металлах. В обычном (Ih) и кубическом (Ic) льдах, а также во льдах III, V–VII ориентация молекул не определена: оба ближайших к атому О протона образуют с ним ковалентные связи, к-рые м. б. направлены к любым двум из четырех соседних атомов кислорода в вершинах тетраэдра. Диэлектрич. проницаемость этих модификаций высока (выше, чем у жидкой В.). Модификации II, VIII и IX ориентационно упорядочены; их диэлектрич. проницаемость низка (ок. 3). Лед VIII представляет собой упорядоченный по размещению протонов вариант льда VII, а лед IX – льда III. Плотности ориентационно упорядоченных модификаций (VIII, IX) близки к плотностям соответствующих неупорядоченных (VII, III).



Рис. 2. Схема тетраэдрич. координации молекулы воды; сплошные линии – ковалентные связи; пунктирные линии – водородные связи.

Трехмерная сетка водородных связей, построенная из тетраэдров, существует и в жидкой В. во всем интервале от т-ры плавления до критической. Увеличение плотности при плавлении, как и в случае плотных модификаций льда, объясняется искривлением водородных связей и отклонением углов между ними от тетраэдрических. Искривление связей увеличивается с ростом т-ры и давления, что приводит к возрастанию плотности. С др. стороны, при иагр. средняя длина водородных связей становится больше, в результате чего плотность уменьшается. Совместное действие двух факторов объясняет наличие максимума плотности В. при 3,98 °С.

Химические свойства. Лишь незначит. доля молекул (при 25 °С – примерно 1 на $5\cdot10^{9}$) подвергается электролитич. диссоциации по схеме: $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$. Протон H^+ в водной среде, взаимодействуя с молекулами В., образует H_3O^+, объединяющийся с 1 молекулой H_2O в $H_5O_2^+$. Расстояние О...О в таких комплексах заметно короче длины нормальной водородной связи между нейтральными молекулами. Но поскольку протон, по-видимому, находится не точно посредине этой укороченной связи, а ближе к одному

из атомов O, можно считать, что в В. существует гидратированный ион оксония H_3O^+. Это явление играет большую роль в хим. процессах, происходящих в разл. системах, в т. ч. биологических. В частности, диссоциация В. – причина гидролиза солей слабых к-т и (или) оснований. Концентрация ионов H^+ и связанная с ней концентрация ионов OH^- – важные характеристики водных р-ров (см. *Водородный показатель*). Степень электролитич. диссоциации В. заметно возрастает при повышении т-ры.

Образование В. из элементов по р-ции $H_2 + {}^1/_2O_2 \rightleftarrows H_2O$ ($\Delta H^0_{обр}$ – 242 кДж/моль для пара и – 286 кДж/моль для жидкой В.) при низких т-рах в отсутствие катализаторов происходит крайне медленно, но скорость р-ции резко возрастает при повышении т-ры, и при 550 °С она происходит со взрывом. При снижении давления и возрастании т-ры равновесие сдвигается влево. Степень термич. диссоциации В. (%) при 100 кПа: 0,034 (1015 °С), 0,74 (1711 °С), 8,6 (2215 °С) и 11,1 (2483 °С). Под действием УФ-излучения происходит фотодиссоциация В. на ионы H^+ и OH^-. Ионизирующее излучение вызывает радиолиз В. с образованием H_2, H_2O_2 и своб. радикалов H^*, OH^*, HO_2^*; радиац. выход – примерно 4 распавшиеся молекулы на каждые $1{,}6 \cdot 10^{-17}$ Дж поглощенной энергии излучения.

В. – реакционноспособное соединение. Она окисляется атомарным кислородом: $H_2O + O \rightarrow H_2O_2$. При взаимод. В. с F_2 образуются HF, а также O, O_2, O_3, H_2O_2, F_2O и др. соединения. С остальными галогенами при низких т-рах В. реагирует с образованием смеси к-т HHal и HHalO. При обычных условиях с В. взаимод. до половины растворенного в ней Cl_2 и значительно меньшие кол-ва Br_2 и I_2. При повыш. т-рах хлор и бром разлагают В. с образованием HHal и O_2. При пропускании паров В. через раскаленный уголь она разлагается и образуется т. наз. водяной газ: $H_2O + C \rightleftarrows CO + H_2$. При повыш. т-ре в присут. катализатора В. реагирует с CO, CH_4 и др. углеводородами, напр.: $H_2O + CO \rightleftarrows CO_2 + H_2$ (кат. Fe); $H_2O + CH_4 \rightleftarrows CO + 3H_2$ (кат. Ni или Co). Эти р-ции используют для пром. получения H_2. Перспективны для его произ-ва также термохим. способы разложения **В.** (см. *Водород, Водородная энергетика*). Фосфор при нагр. с В. под давлением в присут. катализатора окисляется в метафосфорную к-ту: $6H_2O + 3P \rightarrow 2HPO_3 + 5H_2$. Вода взаимод. со мн. металлами с образованием H_2 и соответствующего гидроксида. Со щелочными и щел.-зем. металлами (кроме Mg) эта р-ция протекает уже при комнатной т-ре. Менее активные металлы разлагают В. при повыш. т-ре, напр. Mg и Zn – выше 100 °С, Fe – выше 600 °С ($2Fe + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2$). При взаимод. с **В.** многих оксидов образуются к-ты или основания. В. может служить катализатором, напр. щелочные металлы и водород реагируют с хлором только в присут. следов В. Иногда В. – каталитич. яд, напр. для железного катализатора при синтезе NH_3.

Способность молекул В. образовывать трехмерные сетки водородных связей позволяет ей давать с инертными газами, углеводородами, CO_2, Cl_2, $(CH_2)_2O$, $CHCl_3$ и многими др. в-вами т. наз. *газовые гидраты*.

Вода как растворитель. В. хорошо растворяет мн. полярные и диссоциирующие на ионы в-ва. Обычно р-римость возрастает с увеличением т-ры, но иногда температурная зависимость имеет более сложный характер. Так, р-римость мн. сульфатов, карбонатов и фосфатов при повышении т-ры уменьшается или сначала повышается, а затем проходит через максимум. Р-римость малополярных в-в (в т. ч. газов, входящих в состав атмосферы) в В. низкая и при повышении т-ры обычно сначала снижается, а затем проходит через минимум. С ростом давления р-римость газов возрастает, проходя при высоких давлениях через максимум. Многие в-ва, растворяясь в В., реагируют с ней. Напр., в р-рах NH_3 могут присутствовать ионы NH_4^+ (см. также *Гидролиз*). Между растворенными в В. ионами, атомами, молекулами, не вступающими с ней в хим. р-ции, и молекулами В. существуют не разрушающие их ион-дипольные и межмол. взаимодействия (см. *Гидратация*).

Природная вода. Представляет собой сложную многокомпонентную систему, в состав к-рой входят минер. в-ва, газы, а также коллоидные и крупнодисперсные частицы, в т. ч. микроорганизмы. По величине минерализации (г/л) различают след. природные В.: ультрапресные – до 0,2, пресные – 0,2–0,5, слабоминерализованные – 0,5–1,0, солоноватые – 1–3, соленые – 3–10, с повыш. соленостью – 10–35, переходные к рассолам – 35–50, рассолы – более 50. Макрокомпоиентами прир. В. обычно являются Ca, Mg, Na, K, Fe (катионогенные В.), Si, C, S, Cl (анионогенные В.). К микрокомпонентам прир. В. относятся редкие и рудные элементы, напр. B, Li, Rb, Cu, Zn, Bi, Be, W, U, Br, I и др.

Осн. газы, содержащиеся в прир. **В.**, – CO_2, N_2 (характерны как для поверхностных, так и для глубинных условий), CH_4, CO, H_2 (более типичны для подземных В. и для В. вулканич. активных областей). Растворенные в В. компоненты находятся в равновесии, образуя комплексы разл. состава. Данные о составе нек-рых прир. В. приведены в табл. 2.

Табл. 2 – **СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД**

Водоисточник	Содержание, мг/л					
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
Океан	418	1329	11428	146	2768	19833
Реки						
Амур (г. Хабаровск)	9,4	2,1	2,4	17,3	3,6	3,2
Волга (пос. Поляна)	48,9	10,1	11,9	63,7	61,9	14,9
Днепр (г. Киев)	36,4	5,8	5,0	75,2	8,6	3,1
Исеть (дер. Волково)	34,8	12,2	18,9	94,4	27,2	20,3
Кама (г. Чистополь)	54,3	9,8	20,0	49,1	58,0	21,4
Кура (г. Сабирабад)	45,9	14,7	37,9	93,9	61,4	23,8
Москва (г. Звенигород)	41,3	9,4	2,3	79,4	7,7	4,4
Нева (колхоз Ново-Саратовский)	7,8	2,5	2,8	13,9	5,0	4,6
Обь (г. Новосибирск)	24,7	7,8	8,1	69,4	9,5	5,3
Ока (г. Калуга)	51,9	10,0	4,2	92,6	27,2	4,0
Урал (пос. Тополи)	76,7	14,1	20,7	83,9	42,5	53,0
Чусовая (дер. Ниж. Шалыги)	46,8	9,7	13,6	66,0	55,0	11,6
Колорадо (г. Остин)	105,8	9,5	102,7	108,4	199,0	159,5
Рейн (г. Кёльн)	50,3	11,7	5,2	181,4	24,6	8,0
Нил (г. Каир)	15,8	8,8	11,8	84,6	46,7	3,4
Озера						
Байкал	15,2	4,2	6,1	59,2	4,9	1,8*
Онежское	5,4	1,6	1,5	20,4	1,3	1,5*
Женевское	42,3	3,39	4,22	51,4	40,5	0,79*
Мичиган	26,2	8,26	4,74	58,3	7,1	2,72*
Моря						
Каспийское	360	730	3270	200	3010	5710
Черное	250	650	5510	80	1310	9630

* $Cl^- + Br^-$.

Питьевая вода. Общее число микроорганизмов в 1 мл питьевой В. должно быть не выше 100, число бактерий группы кишечных палочек (коли-индекс) – не более 3. Концентрация хим. в-в, к-рые встречаются в прир. В. или добавляются к В. при ее обработке (см. *Водоподготовка*), не должна превышать (мг/л):

Алюминий (Al^{3+})	0,5
Бериллий (Be^{2+})	0,0002
Молибден (Mo^{2+})	0,25
Мышьяк (As^{3+}, As^{5+})	0,05
Нитраты (NO_3^-)	45,0
Полиакриламид	2,0
Свинец (Pb^{2+})	0,03
Селен (Se^{6+})	0,001
Стронций (Sr^{2+})	7,0
Фтор (F^-) для разл. климатич. районов	0,7–1,5

Содержание примесей, к-рые влияют на органолептич. св-ва В. и встречаются в прир. В. или добавляются к В. при ее обработке, не должно превышать (мг/л):

Железо (Fe^{2+}, Fe^{3+})	0 3
Марганец (Mn^{2+})	0 1
Медь (Cu^{2+})	1 0
Полифосфаты (PO_4^{3-})	3 5
Сульфаты (SO_4^{2-})	500,0
Хлориды (Cl^-)	350,0
Цинк (Zn^{2+})	5,0

Общая жесткость питьевой В должна быть не выше 7,0 ммоль/л, сухой остаток – 1000 мг/л, pH – от 6,0 до 9,0 Для питьевой В, подаваемой без спец обработки, по согласованию с органами санитарно-эпидемиологич службы допускаются след показатели сухой остаток – до 1500 мг/л, общая жесткость – до 10 ммоль/л, содержание железа и марганца – соотв до 1 и до 0,5 мг/л

Техническая вода. В, расходуемую пром предприятиями, принято наз. технической. Ее применяют гл обр в кач-ве охлаждающего агента, транспортирующей среды для сыпучих материалов (напр, гидротранспорт золы на тепловых электростанциях), р-рителя и др В целом по всем отраслям пром-сти 70–75% от общего расхода В применяют как хладагент по циркуляц схеме В этом случае В. лишь нагревается и практически не загрязняется Главные источники загрязнения охлаждающей В систем циркуляц водоснабжения – В, добавляемая в системы для восполнения неизбежных потерь, и атм. воздух, из к-рого вымываются в охладителях В взвешенные в-ва и газы, р-римые в воде

Осн ионами, к-рые могут приводить к отложениям минер солей в системах циркуляц водоснабжения, являются анионы HCO_3^-, CO_3^{2-}, OH^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, SiO_3^{2-}, а также катионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, $Fe^{2+,3+}$, Al^{3+}, Zn^{2+} Наиб. часто встречающийся компонент солевых отложений – $CaCO_3$ (см. *Жесткость воды*) Предотвратить отложение карбонатов можно подкислением воды H_2SO_4 или HCl, ее декарбонизацией (обычно обработка топочными газами, содержащими CO_2), действием полифосфатов $(NaPO_3)_6$ и $Na_5P_3O_{10}$, орг. фосфатов и др. Для предотвращения (уменьшения) коррозии труб и теплообменного оборудования в В добавляют *ингибиторы коррозии: полифосфаты, ингибиторы* на основе хромато-цинковых смесей и др. Для предупреждения обрастания оборудования бактериями В в основном хлорируют (содержание Cl_2 до 5 мг/л), а иногда озонируют.

Лечебные воды. В кач-ве лечебных применяют прир В, содержащие значит. кол-во минер. солей, газы, нек-рые элементы и др. (подробнее см *Минеральные воды*).

Лит Хорн Р, Морская химия, пер с англ, М, 1972, Эйзенберг Д, Кауцман В, Структура и свойства воды, пер с англ, Л, 1975, Самойлов О Я, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, М, 1957 Алекин О А, Основы гидрохимии, Л, 1970, Сннюков В В, Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов, М, 1976, Унифицированные методы исследования качества вод, ч 1, кн 2–3 Методы химического анализа вод, М, 1977, Кульский Л А, Даль В В, Чистая вода и перспективы ее сохранения, К, 1978, Вознаи Н Ф, Химия воды и микробиология, 2 изд, М, 1979, Перельман А И, Геохимия природных вод, М, 1982, Маленков Г Г, в кн Физическая химия [Ежегодник], М, 1984, с 41-76

Г Г Маленков С В Яковлев В А Гладков

ВОДНОДИСПЕРСИО́ННЫЕ КРАСКИ, то же, что *водоэмульсионные краски.*

ВОДНО-У́ГОЛЬНЫЕ СУСПЕ́НЗИИ, горючие смеси воды (до 55%) с частицами угля. Образуются при гидравлич. добыче и гидравлич транспорте углей, а также при их мокром обогащении. В-у. с.– топливо для тепловых электростаиций и речного транспорта, в металлургии (для частичной замены кокса), в цементном произ-ве (для обогрева вращающихся трубчатых печей), в хим. пром-сти (для получения газов заданиого состава). Замена угля на В-у с. позволяет отказаться от сложных дорогостоящих процессов обезвоживания и сушки угля, приготовления тонкоизмельченной угольной шихты на пром. предприятиях.

В пульпе, образующейся при добыче, транспорте и обогащении угля, отношение по массе твердой фазы к жидкой составляет 1 :(1–10) Содержание частиц угля разл. размера: ≤ 1 мм – 30%; 3,0–1,0 мм – св. 20%; > 13 мм – 10% Мех. перемешиванием удается избежать оседания дисперсной фазы С целью улучшения технол. св-в В-у с (предотвращения коагуляции коллоидно-дисперсной фракции, облегчения тонкого распыления в форсунках) в них добавляют до 1% стабилизаторов: орг ПАВ, напр лигносульфонаты, алкилсульфонаты, алкилсульфаты, неорг. соед – натриевые соли фосфорных к-т (пирофосфаты, триполифосфат, гексаметафосфат), $FeCl_3$, $AlCl_3$

В-у с с частицами не крупнее 0,1–0,5 мм легко воспламеняются и устойчиво сгорают в потоке нагретого до 350–450 °С воздуха при коэф его избытка по отношению к теоретически необходимому 1,03–1,04 Вода не ухудшает сгорания частиц угля, т. к. происходит р-ция $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ Полнота сгорания В. с. при факельном сжигании их в топках достигает 98,5–99,5%, т-ра в зоне горения – 1400–1450 °С Из В.-у с с влажностью 50% при 900 °С газификацией под давл 2–3 МПа получают *синтез-газ*, к-рый содержит 55% CO и H_2 и 2–6% метана.

Преимущества В-у. с перед углем – легкость транспортирования по трубам на большие расстояиия, хорошее распыление топочными форсунками.

Лит Иванов В М, Канторович Б В, Топливные эмульсии и суспензии, М 1963, Делягин Г Н, Давыдова И В, Сжигание твердого топлива в виде водоугольных суспензий, М, 1969 Теория и прикладные аспекты гидротранспортирования твердых материалов, К, 1981

В Г Спиркин

ВОДОПОДГОТО́ВКА, комплекс технол. процессов обработки и очистки воды для приведеиия ее кач-ва в соответствие с требованиями потребителей. Осн. процессы рассмотрены ниже. Кроме того, при В. из воды могут удаляться Mn, F, синтетич. моющие и красящие в-ва, пестициды и др. В. проводят иа спец. станциях, производительность к-рых может составлять от иеск. $м^3$/сут до млн. $м^3$/сут.

Осветление. Вода поверхиостных (открытых) источиików, как правило, содержит крупнодисперсные и коллоидиые минер. и орг. примеси, обусловливающие ее цветность Для их удаления воду обрабатывают коагулянтами [$Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $FeCl_3$] и флокулянтами (полиакриламидом, активной H_2SiO_3 и др.). Образовавшуюся хлопьевидную массу, состоящую в оси. из гидроксидов Al и Fe и примесей, выделяют из воды в отстойниках или спец. осветлителях (осадок в них поддерживается во взвешенном состоянии потоком поступающей снизу воды), напорных или открытых фильтрах и контактиых осветлителях с загрузкой из зернистых материалов (кварцевый песок, дробленый антрацит, керамзит, шунгизит и др.), а также во флотаторах, гидроциклонах, иамывных фильтрах. Для частичного удаления крупнодисперсных примесей и фитопланктона, образующегося при цветеиии водоемов, применяют сетчатые микрофильтры, плоские и барабанные сетки. См также *Осаждение.*

Обеззараживание. Наличие в воде болезнетворных микроорганизмов и вирусов делает ее непригодной для хозяйственно-питьевых нужд, а присутствие в воде нек-рых видов микроорганизмов (напр., нитчатых, зооглейных, сульфатвосстанавливающих бактерий, железобактерий) вызывает биол. обрастание, а иногда и разрушение трубопроводов и оборудования.

Наиб. распространено хлорирование воды жидким или газообразным Cl_2, гипохлоритами – NaClO, $Ca(ClO)_2$ и ClO_2. Хлор взаимод с водой с образованием HClO и HCl; при pH > 4 свободный Cl_2 практически отсутствует, при pH > 5,6 HClO диссоциирует на H^+ и ClO^- Бактерицидность недиссоциированной HClO в 70–80 раз больше, чем у ClO^-. При наличии в воде NH_3, аммониевых солей или орг. в-в, содержащих группы NH_2, Cl_2, HClO и гипохлориты реагируют с ними, образуя неорг и орг. моно- и дихлорамины. Моиохлорамины в 3–5 раз менее бактерицидны, чем дихлорамииы, к-рые в свою очередь в 20–25 раз менее эффективны свободного Cl_2. Бактерицидиость хлораминов, образованных Cl_2, HOCl, ClO^-, NH_3 или солями аммония, в 8–10 раз выше, чем бактерицидиость хлорпроизводных орг. аминов или иминов Концентрацию свободного и связанного (в хлораминах) Cl_2, необходимую для обес-

печения заданного обеззараживающего эффекта, определяют по результатам пробного хлорирования. Для обеззараживания воды применяют также озон и УФ-облучение.

Стабилизация. Стабильной считается вода, к-рая не выделяет и не растворяет отложения $CaCO_3$. Показателем стабильности служит индекс насыщения I воды карбонатом Са, к-рый рассчитывают по данным о pH и т-ре обрабатываемой воды, а также концентрации катионов Ca^{2+}, общих щелочности и солесодержании. Исходя из этих данных, иаходят pH_s, соответствующий иасыщеиию воды карбонатом. На основе pH_s и измереииого значения pH вычисляют $I = pH - pH_s$. Вода считается стабильной, если $I = 0$; при $I < 0$ вода вызывает коррозию стали, чугуна и др. материалов. При $I > 0$ может выделяться $CaCO_3$ с образованием противокоррозионной пленки иа стенках трубопроводов и оборудования. Это связано с наличием в воде CO_2: при его избытке происходит коррозия, при недостатке – пересыщение воды $CaCO_3$, что и приводит к образованию накипи.

Для связывания CO_2 в $Ca(HCO_3)_2$ или $NaHCO_3$ воду обрабатывают $Ca(OH)_2$, Na_2CO_3 или др. щелочными реагентами. Многие прир. и производств. воды, идущие на охлаждение, пересыщены $CaCO_3$, а также $Mg(OH)_2$. При использовании в кач-ве хладагента вода нагревается, что вызывает разложение гидрокарбонатов и выпадение $CaCO_3$; помимо этого, осаждаются $Mg(OH)_2$ и нек-рые соли. Для устранения отложений воду подкисляют H_2SO_4 или HCl, обрабатывают CO_2 (обычно топочными газами – т. наз. рекарбонизация), фосфатируют (напр., полифосфатами) и стабилизируют др. реагентами.

Умягчение заключается в удалении из воды катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (см. *Жесткость воды*).

Реагентное умягчение основано иа введеиии в воду в-в, обогащающих ее анионами CO_3^{2-} и OH^-, в результате чего образуются трудиорастворимые $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$, выделяемые из воды осаждением и фильтрованием. При обработке воды известью [гашеной $Ca(OH)_2$ или негашеной CaO] происходит декарбонизация – устранение карбонатной жесткости; снижается также щелочность воды. Известь связывает растворенный в воде CO_2 с образованием гидрокарбонатных ионов HCO_3^-, к-рые, взаимод. с известью, превращ. в карбонаты, выпадающие в осадок. Для устранения магниевой карбонатной жесткости кол-во извести должно обеспечивать получение малорастворимой $Mg(OH)_2$ при одноврем. эквивалентном выделении в осадок $CaCO_3$. Предел умягчеиия воды известью определяется р-римостью $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$.

Воду обрабатывают известью и содой в тех случаях, когда Са и Mg присутствуют в воде не только в виде гидрокарбонатов, но и в виде хлоридов и сульфатов, т.е. для устранения как карбонатной, так и некарбонатной жесткости. При этом образуются осадки $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$, в р-р переходит Na^+ (в виде Na_2SO_4 и NaCl) в кол-ве, эквивалентном кол-ву Na_2CO_3. Вода, умягченная известью и содой без подогрева, имеет остаточную жесткость порядка 0,5–1,0 ммоль/л. При иагр. воды до 35–40 °С можно поддерживать остаточную жесткость не более 0,5 ммоль/л. При подогреве воды до 100 °С и выше (термохим. умягчение, *примеияемое для питания паровых котлов*) остаточная жесткость составляет 0,3 ммоль/л. Избыток извести повышает остаточную жесткость воды и одновремеино обусловливает увеличение ее щелочности.

Катионироваиие воды – пропускание ее через слой зернистого катионита. В результате *ионы* Ca^{2+} и Mg^{2+} обмениваются на иоиы катионита. Последний регенерируют р-рами солей, содержащими катионы Na^+ или NH_4^+, либо к-тами, атомы H^+ к-рых вытесняют поглощенные ионы Ca^{2+} и Mg^{2+}.

В связи с этим различают Na^+-, H^+- или NH_4^+-катионирование. Способность разных катионитов к обмену ионов выражается емкостью поглощения (обменной способностью) по отношению к данному иону и измеряется числом молей катионов, поглощенных 1 $м^3$ катионита. Различают рабочую (до «проскока» ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} с профильтрованной водой) и полную (до полного истощения катионита) емкости поглощения. Полная емкость поглощения катионитов составляет 570–1700 моль/$м^3$. Рабочая емкость зависит от св-в, условий регенерации катионита, размеров зерен и высоты его слоя в фильтре, типа обменного иона, общего солесодержания, скорости фильтрования и может измеияться в пределах 40–70% от полной. См. также *Иониты*.

Опреснение и обессоливание. Удаление солей из воды до предела, близкого к содержанию их в *дистиллированной воде* (доли или неск. мг/л), наз. обессоливанием, а удаление солей до концентраций, допустимых при применении воды для питья (до 1 г/л), – опреснением.

Обессоливание дистилляцией основано на выпаривании воды с дальиейшей конденсацией пара. Испарители м. б. многоступенчатыми с использованием пара предыдущей ступени для испарения воды в последующей.

Обессоливание и опреснение воды ионным обменом достигается путем последоват. фильтрования воды через зернистые слои H^+-катионита и OH^--анионита. При этом находящиеся в воде катионы и анионы заменяются соотв. на H^+ и OH^-, образующие молекулы H_2O. В случае фильтрования воды через H^+-катионит CO_2, к-рый образуется при взаимод. ионов HCO_3^- и H^+, удаляется в спец. дегазаторе продуванием воздуха через воду. Емкость поглощения анионитами отд. анионов различна и определяется св-вами анионитов, кислотностью воды и рядом техн. факторов (крупностью зерен и др.). Полная емкость анионитов составляет 1500 моль/$м^3$. Низкоосновиые аниониты регенерируют NaOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, высокоосновные – NaOH. Простейшая одноступенчатая схема обессоливания включает H^+-катионитный фильтр, декарбонизатор для выделения из воды CO_2 и OH^--анионитный фильтр. При такой схеме вода частично обессоливается (до солесодержания 5–10 мг/л), при этом концентрация в ней H_2SiO_3 практически не снижается. Более глубокое обессоливание воды м. б. достигнуто на двухступенчатых установках (до солесодержания 0,1–0,3 мг/л и концентрации H_2SiO_3 до 0,02–0,1 мг/л). Практически полностью воду можно обессолить (до солесодержания 0,05–0,1 мг/л и концентрации H_2SiO_3 менее 0,02–0,05 мг/л) на трехступенчатой ионитной установке, причем вместо двух фильтров (H^+- и OH^--фильтры) на третьей ступени м. б. применен фильтр со смешанной катионитно-анионитной загрузкой. При двух- и трехступенчатой ионитных установках на первой ступени используют низкоосновный, на второй и третьей ступенях – высокоосновный аниониты.

Обессоливание воды электродиализом и обратным осмосом не требует применения хим. реагентов и характеризуется существенно меньшими энергетич. затратами по сравнению с дистилляцией. При электродиализе используют селективные *мембраны ионообменные*, при обратном осмосе – полупроницаемые мембраны, пропускающие молекулы воды, но задерживающие растворенные минер. и орг. в-ва. Расход электроэнергии иа 1 $м^3$ воды, обессоленной электродиализом, составляет 6–30 кВт·ч/$м^3$, обратным осмосом – 1,5–15 кВт·ч/$м^3$. Электродиализом воду можно обессолить на 90%, обратным осмосом – на 98%. В установках обратного осмоса рабочее давление достигает 5–10 МПа, укладка мембран м. б. по типу фильтропресса, трубчатая, рулонная (спиральная и в виде полого волокна). См. также *Мембранные процессы разделения*.

Обезжелезивание. В подземных водах железо обычно находится в виде $Fe(HCO_3)_2$, в поверхностных водах – в виде тонкодисперсиой взвеси гидроксида или входит в состав комплексных орг. в-в.

Подземные воды обезжелезивают упрощенной аэрацией (своб. падением воды с высоты 0,4–0,6 м) с послед. фильтрованием через слой зериистого материала. При этом на пов-сти зерен выделяется каталитич. пленка соединений Fe, интенсифицирующая обезжелезивание. Метод используют при обшем содержании железа до 10 мг/л (в т.ч. Fe^{2+} – не

менее 70%), H_2S – до 0,5 мг/л; pH не менее 6,8. В др. случаях и при наличии в воде агрессивного CO_2 применяют аэрацию с помощью спец. аэраторов-градирен и фильтрование через слой зернистого материала. При значит. содержании Fe перед фильтрами иногда устанавливают отстойник, где происходят окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} и коагуляция образующегося $Fe(OH)_3$, к-рый задерживается на фильтрах.

Аэрация, совмещаемая с подщелачиванием воды $Ca(OH)_2$ или Na_2CO_3 и фильтрованием,– универсальный метод, позволяющий удалять Fe во всех формах из подземных и поверхностных вод. Добавление р-ра щелочных реагентов в воду осуществляется непосредственно после аэратора. При этом методе из воды может выделяться $Fe(OH)_2$ или $FeCO_3$. В ряде случаев для комплексной очистки воды от Fe^{2+} и др. восстановителей, напр. H_2S, в нее перед подачей в фильтры вводят окислители – Cl_2 и $KMnO_4$.

Обескремнивание. Содержание H_2SiO_3 и ее солей в прир. водах обычно колеблется от 1 до 50–60 мг/л. Высокие концентрации H_2SiO_3 и ее солей вследствие образоваиия накипи недопустимы в воде, используемой для питания паровых котлов высокого давления, а также в нек-рых произ-вах (напр., целлюлозы, полупроводников, лек. препаратов и др.). При применении извести можно уменьшить содержаиие Si в воде до 0,3–0,5 мг/л (в расчете на SiO_3^{2-}).

При обескремнивании воды солями Fe^{3+} расход их составляет ок. 2 мг Fe на 1 мг удаляемой коллоидной H_2SiO_3. Обескремнивание солями Al лучше происходит при введеиии в воду $NaAlO_2$ (10–15 мг/л на 1 мг SiO_3^{2-}), чем $Al_2(SO_4)_3$. Обработкой $Mg(OH)_2$ при нагр. воды до 40 °С удается сиизить содержание Si до 1 мг/л, при иагр. до 100 °С – до 0,25 мг/л.

При использоваиии обожженного доломита остаточное содержание SiO_3^{2-} уменьшают до 2 мг/л при подогреве воды до 40 °С и до 0,2 мг/л – при подогреве до 98 °С. В случае введеиия в нагретую воду каустич. магнезита (10–15 мг на 1 мг удаляемой SiO_3^{2-}) образовавшийся $Mg(OH)_2$ сорбирует из воды H_2SiO_3, при этом содержание Si уменьшается до 1,0–1,5 мг/л. Почти полное обескремнивание воды (до 0,02–0,05 мг/л) м. б. достигнуто путем ионного обмена.

Дегазация. Растворенные в воде газы (O_2, CO_2, H_2S) повышают ее коррозионную активность и придают неприятный привкус и запах (H_2S, CH_4). На тепловых электростаициях дегазация – один из важных процессов, осуществляется гл. обр. пропусканием через воду пара. При этом в результате нагреваиия ее до т-ры кипения при атм. давлении или в вакууме р-римость газов в воде снижается до нуля. Аэрацию воды посредством ее разбрызгивания используют в осн. для устранения CO_2 и H_2S (O_2 не удаляется). Как самостоят. метод для очистки воды от H_2S аэрацию можио использовать только при малых его концентрациях; метод наиб. эффективен при pH < 5. Хим. методы применяют гл. обр. для обескислороживания воды, добавляя к ней разл. восстановители (SO_2, Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, гидразин). Очисткой воды в биохим. реакторах с послед. фильтрованием через слой зернистого материала можно практически полностью устранить H_2S, гидросульфиды и сериистые соединения.

Лит.: Касталький А. А., Минц Д. М., Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения, М., 1962; Минц Д. М., Теоретические основы технологии очистки воды, М., 1964; Апельцин И. Э., Клячко В. А., Опреснение воды, М., 1968; Клячко В. А., Апельцин И. Э., Очистка природных вод, М., 1971; Водоподготовка. Процессы и аппараты, под ред. О. И. Мартыновой, М., 1977; Кульский Л. А., Теоретические основы и технология кондиционирования воды, 3 изд., К., 1980; Абрамова Н. Н., Водоснабжение, 3 изд., М., 1982.

С. В. Яковлев, В. А. Гладков.

ВОДОРАЗБАВЛЯЕМЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, грунтовки, эмали, лаки на основе пленкообразователей, растворимых в воде. Получают на основе пленкообразующих олигомеров (реже – полимеров), содержащих ионогенные группы, напр. карбоксильные или аминиые. Наиб. широко используют алкидные, полиэфирные, эпоксидные, феноло-, мочевино- и меламино-формальд. смолы, эпоксиэфиры, полиуретаны, малеинизированные прир. и синтетич. масла. Водорастворимые пленкообразователи получают нейтрализацией ионогенных групп олигомера; кислотные группы нейтрализуют основаниями, напр. р-рами щелочей, аминами, основные группы – минер. или орг. к-тами. Кроме плеикообразователя в состав В. л. м. входят: 1) высокодисперсные пигменты (TiO_2, сажа, литопон, силикохромат свинца и др.) с миним. содержанием водорастворимых солей, хорошо смачивающиеся водой, химически стойкие в широком диапазоне значений pH; 2) наполнители, напр. микротальк, высокодисперсиые фторопласты; 3) орг. р-рители (спирты, гликоли, их эфиры и др.), применяемые в небольших кол-вах, гл. обр. для облегчения диспергирования пигментов в плеикообразователе, улучшения растекания («розлива») материала на подложке, улучшения физ.-мех. св-в покрытий; 4) вспомогат. добавки, напр. антиоксиданты, пеногасители (обычио кремнийорг. жидкости), диспергаторы, бактерициды и др.

Технология приготовлеиия В. л. м. аиалогичиа используемой при получении традиц. лакокрасочных материалов, содержащих орг. р-рители. Диспергирующим оборудованием служат бисериые мельницы. Для уменьшения пенообразования пигменты диспергируют в миним. кол-вах пленкообразователя и воды, получая высоковязкую пасту, в к-рую вводят остальное связующее и др. компоненты. Товарная форма В. л. м. – суспензии, содержащие 30–80% (по массе) нелетучих в-в. В. л. м. наносят на обезжиренную и фосфатированную пов-сть черных и цветных металлов, а также на дерево, пластмассы и др. Осн. методы наиесения – электроосаждение, распыление, струйный облив, окуиаиие (см. *Лакокрасочные покрытия*).

Наиб. прогрессивный метод нанесеиия В. л. м. – электроосаждение; при его использовании получают покрытия равномерной толщины на изделиях сложной конфигурации, практически без потерь лакокрасочного материала. Изделие, на к-рое иаиосят В. л. м., может служить как анодом, так и катодом; в соответствии с этим различают анафорезные и катафорезные В. л. м. Последние обладают большей, чем аиафорезные материалы, способностью проникать в закрытые полости деталей сложной конфигурации и при меньшей толщиие образуют покрытия с более высокой коррозиоиной и хим. стойкостью. Однако произ-во и примеиение катафорезных В. л. м. связано с нек-рыми трудностями, обусловленными их кислым характером (pH 4–6); в частности, для нанесения этих материалов м. б. использовано только кислотостойкое оборудование.

В. л. м. отверждают при 110–200 °С после предварит. нагревания нанесениого слоя до ~100 °С (это иеобходимо для получения малопористых покрытий). При отверждении покрытий, к-рые наносят электроосаждением, предварит. нагревание не требуется, т. к. осаждающийся слой материала практически не содержит воду.

В. л. м. образуют покрытия, обладающие высокой стойкостью к действию воды и хим. реагентов, хорошими электроизоляционными, физ.-мех. и декоративными св-вами. Применяют их для окраски изделий радио- и электротехники, в автомобилестроении, с.-х. машиностроеиии, в произ-ве бытовых изделий.

Осн. преимущества В. л. м. перед традиц. лакокрасочными материалами: малое содержание (или отсутствие) орг. р-рителей, что обусловливает меньшую пожаро- и взрывоопасность произ-ва и примеиения В. л. м., их безвредиость, а также существенную экономию орг. р-рителей (200–400 кг на 1 т лакокрасочного материала); возможность нанесения на влажную пов-сть, благодаря чему исключается операция ее сушки (или обдувки) после подготовки под окраску; сокращение расхода электроэнергии на вентиляцию сушильных камер. Недостатки В. л. м.: относительно малая стабильность водных р-ров пленкообразователей и необходимость отверждения покрытий при высоких т-рах. Кроме того, в обычных условиях электроосаждения (без применения электропроводящих наполнителей, напр. сажи) м. б. по-

лучены только однослойные покрытия относительно небольшой толщины (15–30 мкм).

Перспективы развития произ-ва и применения В. л. м.: создание материалов, образующих покрытия при относительно низких т-рах; разработка В. л. м., отверждающихся под действием УФ-излучения или потока ускоренных электронов; расширение произ-ва электропроводящих В. л. м., пригодных для нанесения многослойных покрытий методом электроосаждения; создание катафорезных В. л. м., не вызывающих коррозию оборудования, и анафорезных материалов, образующих коррозионностойкие покрытия; разработка приемов и материалов для одноврем. анодного и катодного осаждения, а также для получения покрытий повыш. толщины; разработка В. л. м. для получения покрытий на металлах методом хемоосаждения (автофореза) — коагуляцией слоя лакокрасочного материала под действием ионов, образующихся при «подтравливании» (растворении) подложки в самóм В. л. м. Расширение объемов произ-ва В. л. м. – важная тенденция развития лакокрасочной технологии во всем мире. Напр., доля В. л. м. в общем объеме произ-ва лакокрасочных материалов в развитых капиталистич. странах за период с 1972 по 1980 возросла с 5–8 до 20–35%.

Лит Верхоланцев В В, Водные краски на основе синтетических полимеров, Л, 1968; Яковлев А Д, Химия и технология лакокрасочных покрытий, Л, 1981, Крылова И А, Коган Н Д, Ратников В Н, Окраска электроосаждением, М, 1982

Л А Миркинд

ВОДОРО́Д (лат. Hydrogenium, от греч. hýdōr – вода и gennáō – рождаю) H, первый, наиб. легкий хим. элемент периодич. системы Менделеева, ат. м. 1,0794 ± 0,0007 (второе слагаемое учитывает колебания изотопного состава). Прир. В. состоит из двух стабильных изотопов: протия ^{1}H и *дейтерия* ^{2}H, *или* D; *содержание последнего* $(1{,}1–1{,}6)\cdot10^{-3}$ ат. %; известен также радиоактивный изотоп – *тритий* ^{3}H, или Т. Ядро атома протия – протон. Атом В. имеет один электрон, занимающий $1s^1$-орбиталь; степень окисления +1 (наиб. распространена), −1 (в гидридах щелочных металлов). Энергия ионизации $H^0 \rightarrow H^+$ 13,595 эВ; сродство к электрону 0,75 эВ; электроотрицательность по Полингу 2,1; ат. радиус 0,046 нм.

Изотопы В. образуют двухатомные молекулы: H_2, HD, D_2, DT, HT и T_2. Константа диссоциации H_2 $2{,}56\cdot10^{-34}$ (300 К), $1{,}22\cdot10^{-3}$ (2000 К); энергия диссоциации H_2 436 кДж/моль; межъядерное расстояние 0,07414 им; осн. частота колебаний атомов 4405,30 $см^{-1}$, поправка на ангармоничность 125,32 $см^{-1}$.

Содержание В. в земной коре (литосфере и гидросфере) 1% по массе, или 16 ат. %, в атмосфере -10^{-4} ат. %. В природе В. распространен чаще всего в виде соед. с O, C, S, N и Cl, реже – с P, I, Br и др. элементами; он входит в состав всех растительных и животных организмов, нефти, ископаемых углей, прир. газа, воды, ряда минералов и пород (в форме гидратов). В своб. состоянии на Земле встречается очень редко (в небольших кол-вах – в вулканич. газах и продуктах разложения орг. остатков). В. – самый распространенный элемент Вселенной; в виде плазмы он составляет ок. половины массы Солнца и большинства звезд, осн. часть газа межзвездной среды и газовых туманностей.

Свойства. В. – бесцв. газ без вкуса и запаха; плотность при 273,15 К и атм. давлении 0,0899 кг/м^3 (0,0695 по отношению к воздуху); мольный объем 22,43 м^3/кмоль. Коэф. сжимаемости (pv/RT) при 273,15 К: 1,0006 (0,1013 МПа), 1,0124 (2,0266 МПа), 1,0644 (10,133 МПа), 1,134 (20,266 МПа), 1,277 (40,532 МПа); C_p^0 14,235 кДж/(кг·К), C_v^0 10,090 кДж/(кг·К); ур-ние температурной зависимости C_p^0 в интервале 298–3000 К: $C_p^0 = 4.1868(6{,}52 + 0{,}78\cdot10^{-3}T + 0{,}12\cdot10^5/T^2)$ Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{сгор}$ −143,06 МДж/кг; температурный коэф. объемного расширения $3658{,}8\cdot10^{-1}$ $К^{-1}$ в интервале 273–373 К; η газа $0{,}88\cdot10^{-5}$ Па·с (293,15 К); показатель преломления газа $n_{589{,}3}$ 1,000132.

В. быстрее др. газов распространяется в пространстве, проходит через мелкие поры, при высоких т-рах сравнительно легко проникает сквозь сталь и др. материалы. Обладает высокой теплопроводностью, равной при 273,15 К и 1013 гПа 0,1717 Вт/(м·К) (7,3 по отношению к воздуху); ур-ние температурной зависимости теплопроводности: $\lambda = 0{,}1591\,(367/T + 94)(T/273)^{3/2}$ Вт/(м·К).

Р-римость В.: в воде при 273,15 К и атм. давлении – 0,0215% по объему; при 298,15 К и 10,133 МПа в воде – 1,73 см^3/г, в метаноле – 11,0 см^3/г. В. хорошо раств. во мн. металлах, лучше всего в Pd (в одном объеме Pd раств. 850 объемов В.). Губчатое железо при 0,1013 МПа и 973 К поглощает 0,14, а при 1173 К – 0,37 объемов В. на 1 объем металла.

В. может находиться в орто- и пара-состояниях. Ортоводород (о-H_2) имеет параллельную (одного знака) ориентацию ядерных спинов, параводород (п-H_2) – антипараллельную. Это обусловливает нек-рое различие магнитных, оптич. и термич. св-в указанных модификаций. При обычных и высоких т-рах H_2 (нормальный В., н-H_2) представляет собой смесь 75% орто- и 25% пара-модификаций, к-рые могут взаимно превращаться друг в друга (орто-пара-превращение). Различают также равновесный В. (р-H_2), имеющий равновесный орто-пара-состав для данной т-ры (табл. 1). При превращ. о-H_2 ⇄ п-H_2 выделяется тепло (1418 Дж/моль). Такое превращ. характерно и для др. изотопов В.

Табл. 1 – **СОСТАВ РАВНОВЕСНОГО ВОДОРОДА И ТЕПЛОТА ПРЕВРАЩЕНИЯ н-H_2 → р-H_2**

Т-ра, К	300	200	100	50	40	30	20
Содержание п-H_2, %	25,072	25,974	38,620	77,054	88,727	97,021	99,821
Теплота превращения, Дж/моль	− 0,29	− 4,15	− 177,5	− 731	− 897	− 1016	− 1056

Самопроизвольное орто-пара-превращение В. при низкой т-ре происходит очень медленно, что позволяет получать жидкий В., близкий по орто-пара-составу к н-H_2, хотя термодинамически устойчив при этих условиях только п-H_2. Орто-пара-превращение ускоряется в присут. катализаторов (активного угля, оксидов и гидроксидов ряда металлов, в т. ч. РЗЭ, и др.). Нек-рые св-ва модификаций В. приведены в табл. 2, св-ва жидкого В. – в табл. 3.

Табл. 2 – **СВОЙСТВА МОДИФИКАЦИЙ ВОДОРОДА**

Водород	$t_{крит}$, К	$p_{крит}$, МПа	Т. кип., К	Т пл., К	$\Delta H^0_{исп}$, Дж/моль	$\Delta H^0_{пл}$, Дж/моль
н-H_2	33,244	1,297	20,39	13,967	916	117,2
п-H_2	32,994	1,294	20,26	13,813	900	117,5
о-H_2	33,24	—	20,45	14,05	—	—

Табл. 3 – **СВОЙСТВА ЖИДКОГО ВОДОРОДА**

Т-ра, К	Плотн., кг/м^3		γ, мН/м		η, мПа·с		Давление пара, Па	
	п-H_2	н-H_2	п-H_2	н-H_2	п-H_2	н-H_2	п-H_2	н-H_2
20	71,08	71,35	1,955	1,966	0,01354	0,01392	933	902
22	68,70	68,97	1,612	1,653	0,01161	0,01187	1634	1585
24	65,99	66,27	1,270	1,311	0,01008	0,01026	2644	2530

Теплоемкость жидкого В. мало зависит от орто-пара-состава; ур-ние температурной зависимости: $C_p^0 = 6{,}86 + 0{,}66\cdot10^{-4}T + 0{,}279\cdot10^{-6}T^2$ кДж/(кг·К); ур-ние температурной зависимости теплопроводности жидкого В. под давлением паров (независимо от орто-пара-состава): $\lambda = 1{,}16(1{,}70 + 0{,}0557T)\cdot10^{-4}$ Вт/(м·К); показатель преломления $n_{435{,}9}$ 1,1118 при 20,33 К.

Ур-ние температурной зависимости давления пара над жидким и твердым В.: $\lg 0{,}0075p\ (Па) = A - B/T + CT$ (значения A, B и C приведены в табл. 4).

Табл. 4.–ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ *A, B, C* В УРАВНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ ПАРА H_2

Водород	Агрегатное состояние	*A*	*B*	*C*
н-H_2	жидкий	4,66687	44,9569	0,020537
	твердый	4,56488	47,2059	0,03939
р-H_2 (20,4 К)	жидкий	4,64392	44,3450	0,02093
	твердый	4,62438	47,0172	0,03635

Твердый В. кристаллизуется в гексагон. решетке (a = = 0,378 нм, c = 0,6167 нм), в узлах к-рой расположены молекулы H_2, связанные между собой слабыми межмол. силами; плотн. 86,67 кг/м^3; C_p^0 4,618 Дж/(моль·К) при 13 К; диэлектрик. При давлении свыше 10000 МПа предполагается фазовый переход с образованием структуры, построенной из атомов и обладающей металлич. св-вами. Теоретически предсказана возможность сверхпроводимости «металлич. В.».

В. в обычном состоянии при низких т-рах мало активен, без нагревания реагирует лишь с F_2 и на свету с Cl_2. С неметаллами В. взаимод. активнее, чем с металлами. С кислородом реагирует практически необратимо, образуя воду с выделением 285,75 МДж/моль тепла; в присут. катализаторов (Pt, Pd, Ni) эта р-ция идет достаточно быстро при 80–130 °С. С азотом в присут. катализатора при повышенных т-рах и давлениях В. образует аммиак, с галогенами – галогеноводороды, с халькогенами – гидриды: H_2S (выше 600 °С), H_2Se (выше 530 °С) и H_2Te (выше 730 °С). С углеродом В. реагирует только при высоких т-рах, образуя углеводороды. Практич. значение имеют р-ции В. с CO, при к-рых в зависимости от условий и катализатора образуются метанол или (и) др. соединения. Со щелочными и щел.-зем. металлами, элементами III, IV, V и VI гр. периодич. системы, а также с интерметаллич. соед. В. образует гидриды. В. восстанавливает оксиды и галогениды мн. металлов до металлов, ненасыщ. углеводороды – до насыщенных (см. *Гидрирование*). В. легко отдает свой электрон, в р-ре отрывается в виде протона от многих соед., обусловливая их кислотные св-ва. В водных р-рах H^+ образует с молекулой воды ион гидроксония H_3O^+. Входя в состав молекул различных соед., В. склонен образовывать со многими электроотрицат. элементами (F, O, N, C, B, Cl, S, P) *водородную связь*.

Получение. Осн. виды сырья для пром. произ-ва В. – прир. газ, жидкие и твердые горючие ископаемые, вода. Наиб. кол-во В. получают паровой конверсией прир. газа, включающей след. стадии.

1) Каталитич. конверсию газа с водяным паром:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 - 206\ кДж$$

Осуществляется в присут. Ni на Al_2O_3 при 750–870 °С в трубчатых реакторах. Для наружного обогрева стальных трубок реактора часть прир. газа сжигают. По др. способу в смесь газа с водяным паром добавляют O_2 (0,55 – 0,65 м^3 на 1 м^3 CH_4), благодаря чему конверсия CH_4 становится автотермичной (в результате экзотермич. р-ции: $CH_4 + {}^1/_2O_2 \rightarrow CO + 2H_2 + 35{,}6$ кДж) и не требует наружного обогрева реактора. Этот процесс осуществляют в реакторах шахтного типа при 830–1000 °С.

2) Конверсию CO с водяным паром: $CO + 3H_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2 + 41$ кДж; процесс проводят при 370–440 °С в присут. железохромового кат. (первая ступень) и при 230–260 °С в присут. цинкхроммедного кат. (вторая ступень).

3) Очистку газовой смеси от CO_2 и остатков непрореагировавших CO, CH_4 и H_2O осуществляют обычными методами (см. *Газов очистка*).

Известен также способ высокотемпературной (1350–1450 °С) конверсии газообразных углеводородов, основанный на их неполном окислении кислородом до CO в своб. объеме без катализатора. Дальнейшие стадии конверсии CO и очистки газовой смеси аналогичны применяемым в первом способе.

Получение В. из твердых горючих ископаемых включает их переработку с водяным паром и воздухом или O_2 (газификацию): $C + H_2O \rightarrow CO + H_2 - 118{,}9$ кДж; $2C + O_2 \rightarrow 2CO + 230$ кДж. В результате образуется водяной газ (содержащий до 40% CO и 50% H_2), а также CO_2, CH_4, N_2 и примеси сернистых соединений. После очистки от последних получают В., как указано в первом способе. Аналогично перерабатывают и тяжелые нефтяные остатки.

Газ, содержащий 85–90% В. и 10–15% др. газов, гл. обр. углеводородов, получают в кач-ве побочного продукта на нефтеперерабатывающих заводах (см. *Газы нефтепереработки*). Из газа коксовых печей, содержащего 55–60% В., последний выделяют методом фракц. конденсации при глубоком охлаждении (см. *Газов разделение*).

Сравнительно небольшое кол-во В. (и одновременно O_2) получают электролизом воды. Электролитом служит водный р-р KOH (350–400 г/л); давление в электролизерах от атмосферного до 4 МПа, их производительность 4–500 м^3/ч, расход электроэнергии 5,1–5,6 кВт·ч на 1 м^3 В. (теоретич. расход при 25 °С 2,94 кВт·ч). Разрабатываются высокотемпературные процессы электролитич. разложения воды (с целью снижения расхода электроэнергии и уменьшения объема аппаратуры). Значит. кол-ва В. образуются в кач-ве побочного продукта при электролитич. произ-ве Cl_2 и щелочей, хлоратов, H_2O_2.

Перспективные методы получения В. – термохим. и термоэлектрохим. циклы разложения воды с использованием тепла, выделяемого в атомных реакторах (см. *Водородная энергетика*). В этих циклах все компоненты системы, кроме воды, полностью регенерируются.

Производится также жидкий п-H_2. Для этого В. тщательно очищают от всех примесей, в т. ч. от O_2 (до содержания менее $1 \cdot 10^{-9}$ объемных долей), охлаждают жидким N_2, ожижают путем дросселирования и расширения газа в детандере и осуществляют орто-пара-превращение В. в присут. катализаторов. Расход энергии составляет 72–105 МДж на 1 кг жидкого В. Мощность установок по произ-ву жидкого В. в США превышает 155 т/сут.

Атомарный В. образуется из молекулярного при термич. диссоциации, под действием электрич. разрядов, излучения с длиной волны менее 85 нм и при воздействии медленных электронов.

Определение. В составе газовых смесей В. определяют методами хроматографии, масс-спектрометрии, каталитич. сжиганием с послед. определением кол-ва образовавшейся воды, по уменьшению объема и тепловому эффекту, измерением теплопроводности газовой смеси.

Применение. Газообразный В. применяют для синтеза NH_3, CH_3OH, высших спиртов, углеводородов, HCl и др., как восстановитель при получении мн. орг. соединений, в т. ч. пищ. жиров. В металлургии В. используют для получения металлов, создания защитной среды при обработке металлов и сплавов, в нефтепереработке – для гидроочистки нефтяных фракций и смазочных масел, гидрирования и гидрокрекинга нефтяных дистиллатов, нефтяных остатков и смол. В. применяют также в произ-ве изделий из кварцевого стекла и др. с использованием водородно-кислородного пламени (т-ра выше 2000 °С), для атомно-водородной сварки тугоплавких сталей и сплавов, для охлаждения турбогенераторов, как восстановитель в топливных элементах.

Жидкий В. применяется как горючее в ракетной и космич. технике, для заполнения пузырьковых камер, в кач-ве хладагента в криогениых конденсационных и адсорбционных вакуум-насосах.

В 1980 в США расход В. составил (% к общему потреблению): на синтез NH_3 – 26, синтез CH_3OH – 3,3, гидрокрекинг – 34,7, гидроочистку нефтепродуктов – 21, нефтехим. сиитез – 3,5.

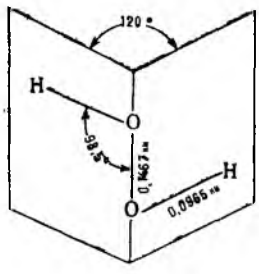
В. нетоксичен, но пожаро- и взрывоопасен; т-ра взрывного самовоспламенения в воздухе 577 °С; КПВ в воздухе 4–75%, в O_2 – 4,65–96% по объему. Жидкий В. при попадании на открытые участки тела может вызвать сильное обморожение. Газообразный В. хранят в мокрых и сухих газгольдерах, емкостях высокого давления и транспортируют по трубопроводам; малые кол-ва хранят и транспортируют в стальных баллонах под давл. до 20 МПа. Разрабатываются проекты подземного хранения больших кол-в В. в выработанных месторождениях нефти и газа, горных выработках, искусств. соляных кавернах. Жидкий В. хранят и транспортируют в спец. герметич. резервуарах с эффективной тепловой изоляцией; сосуды емкостью от 15 до 75 л могут иметь экран из жидкого N_2. Емкость автомобильных прицепов и полуприцепов 25–75 м³, железнодорожных цистерн 100–125 м³, стационарных хранилищ – до 3000 м³. Ведутся разработки в области техники получения и хранения В. в твердом и шугообразном (до 50% твердой фазы) состоянии. В. можно хранить и транспортировать в виде твердых гидридов металлов и интерметаллич. соед., способных поглощать и отдавать при нагр. неск. сотен объемов В. на единицу своей массы. Мировое произ-во В. свыше 30 млн. т/год (1980).

В. был открыт в 1-й пол. 16 в. Парацельсом. В 1776 Г. Кавендиш впервые исследовал его св-ва, в 1783–1787 А. Лавуазье показал, что В. входит в состав воды, включил его в список хим. элементов и предложил название «гидроген».

Лит.: Письмен М. К., Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности, М., 1976; Жидкий водород, М., 1980; Водород в металлах, пер. с англ., т. 1–2, М., 1981.

Я. Д. Зельвенский.

ВОДОРО́ДА ПЕРОКСИ́Д (перекись водорода) H_2O_2, бесцв. жидкость; т. пл. –0,41 °С (легко переохлаждается), т. кип. 150,2 °С; d_4^{20} 1,450, твердого 1,71 (–20 °С); $t_{крит}$ 457 °С,

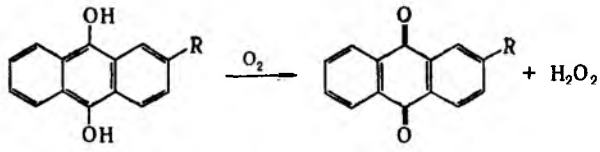


$p_{крит}$ 21,4 МПа; C_p^0 [Дж/(моль·К)]: 89,33, газообразного 42,39; $\Delta H_{пл}^0$ 12,50 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 51,60 кДж/моль (25 °С), $\Delta H_{обр}^0$ газообразного –135,88 кДж/моль, жидкого –187,78 кДж/моль; S_{298}^0 [Дж/(моль·К)]: 109,60, газообразного 234,41; ε 70,7 (25 °С); дипольный момент $2{,}13 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (в C_6H_6, 25 °С); η $1{,}245 \cdot 10^{-3}$ Па·с; γ 0,0804 Н/м; n_D^{20} 1,4077. Кристаллич. решетка тетрагональная ($a = 0{,}406$ нм, $c = 0{,}80$ нм, $z = 4$, пространств. группа $P4_12_12$). Слабая к-та, pK_a 11,6 (в воде, 20 °С). Характеристич. полосы поглощения в ИК-спектре: 370 и 880 $см^{-1}$, 1390 и 1266 $см^{-1}$, 3598,7 и 3610,7 $см^{-1}$ (3400 для жидкого H_2O_2). В. п. смешивается с водой во всех отношениях, образует дигидрат с т. пл. –52,0 °С. Раств. в спирте, эфире. Образует кристаллич. сольваты общей ф-лы $R \cdot nH_2O_2$, используемые как твердые носители В. п., напр. $Na_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O_2$, $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$.

Чистый H_2O_2 термически устойчив, при ~20 °С разлагается ок. 0,5% в год. В присут. ионов тяжелых металлов, а также под действием света и при нагр. скорость распада резко увеличивается; разложение H_2O_2 может происходить со взрывом. Стабильность водных р-ров H_2O_2 растет с увеличением концентрации ионов H_3O^+ и максимальна при pH 3,5–4,5.

В. п. обладает как окислительными, так и восстановительными св-вами: окисляет I^- до I, SO_3^{2-} до SO_4^{2-}, Ti^{3+} до Ti^{4+}, бензол в фенол, анилин в азоксибензол, эпоксидирует ненасыщенные соед.; восстанавливает Ag_2O до Ag, MnO_4^- до Mn^{2+}, Ce^{4+} до Ce^{3+} и др. Замещением атомов H в H_2O_2 м. б. получены др. пероксидные соединения, напр. пероксиды металлов, диацилпероксиды, диалкилпероксиды.

Осиовиой (свыше 80% мирового произ-ва) пром. способ получения H_2O_2 – автоокисление алкилантрагидрохинонов, в первую очередь 2-этил-, 2-*трет*-бутил- и 2-пентилантрагидрохинонов:



Процесс проводят в смеси C_6H_6 с вторичными спиртами. В. п. экстрагируют водой, растворы H_2O_2 концентрируют перегонкой и ректификацией. Образующиеся алкилантрахиноны восстанавливают H_2 в присут. Ni или Pt и вновь используют для получения H_2O_2. В. п. получают, кроме того, автоокислением *изо*-C_3H_7OH [$(CH_3)_2CHOH \xrightarrow{O_2} (CH_3)_2C(OOH)OH \rightleftarrows (CH_3)_2CO + H_2O_2$] и $C_6H_5NHNHC_6H_5$, а также анодным окислением разб. H_2SO_4:

$$2H_2SO_4 \xrightarrow{-2e} H_2S_2O_8 + 2H^+$$

$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_5 + H_2SO_4$$

$$H_2SO_5 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + H_2SO_4$$

Выпускается H_2O_2 в виде 30–90%-ных водных р-ров (30%-ный р-р, содержащий стабилизирующие добавки, наз. пергидролем).

В. п. применяют: для получения орг. и неорг. пероксидов, пербората и перкарбоната Na; как окислитель в ракетных топливах; при получении эпоксидов, гидрохинона, пирокатехина, этиленгликоля, глицерина, ускорителей вулканизации группы тиурама и др.; для отбеливания масел, жиров, меха, кожи, текстильных материалов, бумаги; для очистки германиевых и кремниевых полупроводниковых материалов (путем перевода нерастворимых в воде примесей в растворимые); при извлечении металлов из руд [напр., окислением UO_2 (нерастворимая форма) до UO_4 (раств. в воде)]; как дезинфицирующее ср-во для обезвреживания бытовых и индустриальных сточных вод; в медицине; как источник O_2 в подводных лодках; H_2O_2 входит в состав реактива Фентона ($Fe^{2+} + H_2O_2$), к-рый используют как источник своб. радикалов OH в орг. синтезе.

Конц. водные р-ры H_2O_2 взрывоопасны, орг. соед. и их р-ры, содержащие H_2O_2, способны к воспламенению и взрыву при ударе. Ниж. КПВ в воздухе 26 мол.%. Вызывает ожоги кожи, слизистых оболочек и дыхат. путей; ПДК 1,4 мг/м³. Для стабилизации техн. H_2O_2 в него добавляют пирофосфат или станнат Na; при хранении в алюминиевых емкостях используют ингибитор коррозии – NH_4NO_3.

В. п. получен впервые Л. Тенаром в 1818 при действии H_2SO_4 на BaO_2.

Мировое произ-во ок. 0,5 млн. т/год (1980).

Помимо H_2O_2 известны также высшие пероксиды водорода (полиоксиды водорода): H_2O_3 и H_2O_4 получают конденсацией при –195 °С плазмы тлеющего разряда в системах H_2–O_2, а также взаимод. атомов H с жидким O_3; H_2O_3 при –55 °С разлагается до H_2O и O_2, H_2O_4 при –100 °С – до H_2O_2 и O_2.

Лит.: Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р., Перекись водорода, пер. с англ., М., 1958; Ягодовская Т. В., Некрасов Л. И., «Ж. физ. химии», 1977, т. 51, № 10, с. 2434–45; Weigert W. M. [u. a.], «Chemiker-Ztg.», 1975, Bd 99, N 3, S. 101–120; The chemistry of peroxides, ed S. Patai, 1983, p. 1–96.

В. Л. Антоновский.

ВОДОРО́ДНАЯ СВЯЗЬ, невалентное взаимод. между группой АН одной молекулы (RAH) и атомом В другой (BR′). В результате этого взаимод. образуется устойчивый комплекс RAH...BR′ с межмолекулярной В. с., в к-ром атом водорода играет роль мостика, соединяющего фрагменты RA и BR′. В. с. возникает между электроотрицат. атомами A и B, гл. обр. O, N, F, реже Cl, S и нек-рыми другими. Одним из признаков В. с. может служить расстояние

между атомами H и B во фрагменте A—H ... B. Если оно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (см. *Атомные радиусы*) атомов H и B, то с большой вероятностью связь H ... B можно считать водородной. Если группа AH и атом B входят в состав одной и той же молекулы и расстояние между H и B удовлетворяет тому же условию, то между ними возникает **внутримолекулярная** В.с., к-рая стабилизирует соответствующую конформацию молекулы.

Типичные В.с. возникают между молекулами RAH и BR′, если они полярны. В соответствии с этим их взаимное притяжение, завершающееся образованием комплекса, обязано гл. обр. электростатич. силам. При этом протон слегка смещается в направлении к B; однако его равновесное расстояние от A, как правило, оказывается много короче расстояния до B. Тем не менее молекулу RAH условно наз. донором, а BR′–акцептором протона. Если в комплексе RAH ... BR′ происходит сильный сдвиг протона от A к B, завершающийся образованием ионов RA^- и $(HBR')^+$, то молекулы RAH и BR′ являются истинными донором и акцептором протона соответственно.

Как и для большинства др. видов межмол. взаимод. между полярными молекулами, в энергию В.с. главные вклады дают энергия $\Delta E_{эс}$ электростатич. притяжения недеформиров. фрагментов комплекса и энергия $\Delta E_{обм}$ обменного отталкивания, начинающего действовать на близких расстояниях между фрагментами. В стабилизацию комплекса вносят также вклад (сравнительно небольшой) взаимная поляризация молекул (энергия $\Delta E_{пол}$) и их *дисперсионное взаимодействие* (энергия $\Delta E_{дисп}$). Энергия $\Delta E_{эс}$ на больших расстояниях между фрагментами комплекса равна энергии притяжения их дипольных моментов. На близких расстояниях $\Delta E_{эс}$ определяется как средняя энергия электронов и ядер одной из молекул, напр. RAH, в электростатич. потенциале другой. Т.к. атом H в RAH заряжен положительно, он наиб. сильно притягивается к тем точкам молекулы BR′, в к-рых ее потенциал наиб. отрицателен; эти точки обычно находятся в области локализации неподеленной электронной пары атома B. Поэтому молекула BR′ часто ориентируется по отношению к RAH так, чтобы ось *неподеленной пары приблизительно совпадала* с направлением связи A—H. В молекулах с ароматич. циклами, не имеющими гетероатомов с неподеленными электронами, потенциал наиб. отрицателен вблизи π-электрониого облака, что и определяет в осн. геометрию комплекса с такими молекулами.

Энергия обменного отталкивания $\Delta E_{обм}$ обязана тому, что в силу *Паули принципа* электроны с одинаковыми спинами «избегают» друг друга; это приводит к уменьшению электронной плотности в пространстве между ядрами двух сближающихся атомов H и B в молекулах RAH и BR′, вследствие чего эти ядра меньше экранируются электронами, чем в своб. атомах, и (будучи заряженными одноименно) при сближении начинают сильно отталкиваться один от другого. Энергия поляризации $\Delta E_{пол}$ обязана в осн. деформации электронной оболочки каждой из молекул RAH и BR′ в электростатич. поле другой. На больших расстояниях это приводит к появлению в каждой из них наведенного дипольного момента, к-рый взаимодействует с постоянным дипольным моментом др. молекулы. На близких расстояниях поляризац. взаимод. не сводится к взаимод. диполей и имеет более сложную природу. В частности, помимо деформацин электронной оболочки каждой из молекул как таковой происходит также частичный перенос электронной плотности с одной молекулы (BR′) на другую (RAH). Однако относит. вклад этого эффекта в величину энергии $\Delta E_{пол}$ обычно мал. Он начинает играть роль только в очень сильных В.с., напр. в ионе $(FHF)^-$, в к-ром связи F—H и H—F эквивалентны.

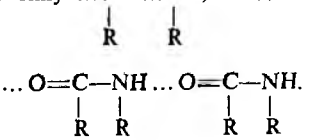
Дисперсионное взаимод. двух молекул обязано тому, что их электроны, в силу взаимного электростатич. отталкивания, двигаются так, чтобы в среднем находиться возможно дальше один от другого, что и снижает энергию системы. Абс. величина $\Delta E_{дисп}$ в В.с. обычно мала и вносит относительно заметный вклад только в очень слабые **В.с., напр.** комплексы молекул галогенводородов с атомами инертных газов, когда и др. вклады в энергию притяжения тоже малы. Суммарная энергия В.с. в таких комплексах $\Delta E \simeq \simeq \Delta E_{дисп} + \Delta E_{обм} \lesssim 6$ кДж/моль. Если обе молекулы RAH и BR′ полярны, но их дипольные моменты малы, то **В.с.**, хотя и упрочняется, остается слабой ($\Delta E \leqslant 15$ кДж/моль). При значит. поляриости фрагментов комплекса образуются В.с. средней прочности ($\Delta E \simeq \Delta E_{эс} + \Delta E_{пол} + \Delta E_{обм} \simeq 15$–$30$ кДж/моль). Сильные **В.с.** в молекулярных (электрически нейтральных) **комплексах** имеют энергию до 60–80 кДж/моль, а в ионных до ~160 кДж/моль. Напр., энергия распада комплекса $(H_2O \cdot H \cdot OH_2)^+$ на H_2O и H_3O^+ в газовой фазе составляет 132 кДж/моль. Такое увеличение прочности В.с. обусловлено усилением электростатич. взаимод. и сильным перераспределением электронной плотности в обоих фрагментах.

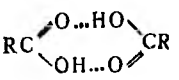
Группа AH может образовать тем более сильную В.с., чем выше положит. электростатич. потенциал вблизи атома H. Поэтому наиб. прочные В.с. образуются в тех случаях, когда атом A и группы-заместители, входящие в молекулу RAH, наиб. электроотрицательны, а также когда молекула RAH способна сильно поляризоваться под влиянием BR′. Из галогенводородов самые прочные В.с. образует HF, из ***OH*-кислот**–$HClO_4$, HNO_3, RSO_2OH, R_2POOH, RCOOH. Фенолы, спирты и соед. с группой NH образуют менее сильные В.с. Среди NH-доноров наиб. сильные–HNCS, $RNH(NO_2)$, гетероциклич. соед. (типа пиразола, нмидазола и др.), HN_3, амиды, амины. Слабые доноры протона–соед. с ***SH*-группой** и такие ***CH*-доноры**, как HCN, $CHHal_3$, RC≡CH.

Способность атома B быть акцептором протона при образовании В.с. также определяется в осн. величиной электростатич. потенциала вблизи этого атома в молекуле BR′. Наиб. прочные связи с данным донором протона образует атом O в оксидах аминов, арсниов, фосфинов, сульфидов; атом N в аминах. Слабее комплексы, образуемые атомом O карбонильной или алкоксильной группы; еще ниже протоноакцепторная способность атома O в группах NO_2, SO_2, атома N в группе C≡N, атома S в тионной и тиоэфирной группах, π-электронов ароматич. систем и кратных связей. Слабые акцепторы протонов–атомы галогенов в алкилгалогенидах, причем это св-во уменьшается в ряду F, Cl, Br, I. Рост электроотрицательности заместителей или включение своб. пары электроиов атома B в сопряжение (как в атоме N амидов или ароматич. аминов) приводит к понижеиию его протоноакцепторной способности.

Самые прочные В.с. характерны для ион-молекулярных комплексов типа $(AHB)^{\mp}$. Протоноакцепторная способность анионов растет в рядах I^-, Br^-, Cl^-, F^- и ClO_4^-, NO_3^-, RCO_2^-, RO^-.

Большинство молекул RAH, являющихся донорами протона, имеет и протоноакцепторные атомы, поэтому для межмол. В.с. характерна ассоциация молекул с образованием открытых или замкнутых в циклы цепей, а также разветвленных сетчатых структур. Спирты, фенолы, амины ассоциированы по типу ... AH ... AH, амиды–по типу





I

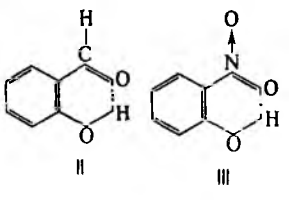
Карбоновые к-ты, лактамы образуют преим. циклич. димеры (*ф-ла I*). Трехмерную сетчатую структуру образует вода, каждая молекула к-рой может участвовать в образовании четырех В.с. С повышением т-ры часть В.с. разрывается и степень ассоциации (*относит. число ассоциров.* молекул) уменьшается. При комнатной т-ре в газовой фазе и в инертных р-рителях (алканы, CCl_4) при концентрации

порядка 10^{-4}–10^{-5} моль/л сильно ассоциированы только карбоновые к-ты и HF. По мере увеличения числа заместителей и их электроотрицательности степень ассоциации уменьшается. Так происходит, напр., при замещении атомов H на F в группе CH_3 в спиртах: молекулы $(CF_3)_3COH$ ассоциированы незначительно. Иногда способность молекул к ассоциации не реализуется вследствие стерич. затруднений; так, 2,6-ди-*трет*-бутилфенолы не ассоциированы.

В. с., образуемые в-вом в жидкой фазе, при кристаллизации обычно сохраняются (связи не разрываются). Кристаллич. структуры имеют вид цепей (напр., HF, метанол, β-модификация щавелевой к-ты, $PbHPO_4$), плоских двухмерных слоев (напр., формамид, борная к-та, α-модификация щавелевой к-ты), пространств. трехмерных сеток (лед, KH_2PO_4, L-глутаминовая к-та, ацетамид), спиральные структуры (белки, нуклеиновые к-ты). Взаимная ориентация фрагментов RAH и BR′ в кристалле отличается от их расположения в газовой фазе или р-ре, поскольку она должна обеспечивать миним. своб. энергию всей системы, а не только комплекса. Часто оптимальная с точки зрения прочности В. с. ориентация фрагментов реализуется в структуре с низким коэф. упаковки; пример – лед, к-рый кристаллизуется в тетраэдрич. решетку с коэф. упаковки 0,4.

С наличием В. с. связан ряд особенностей в-ва. Этим обусловлены кристаллич. структуры мн. молекулярных кристаллов (лед, спирты, борная к-та и др.), а также структуры белков, нуклеиновых к-т и др биологически важных соед. Ассоциация молекул обусловливает высокие значения т-р плавления и кипения, хорошую р-римость в воде, спиртах, амидах, высокую диэлектрич. проницаемость (напр., синильной к-ты, формамида), особенности спектральных характеристик. В частности, при образовании В. с. вместо узкой полосы, отвечающей колебаниям валентной связи A—H, появляется широкая полоса, максимум к-рой сдвинут в сторону малых частот. Для очень сильных В. с. частота колебания AH снижается в 2–3 раза, а ширина и интегральная интенсивность полосы в ИК-спектре возрастают в 10–30 раз. Эти изменения позволяют судить об изменении межъядерного расстояния AH, а также о прочности В. с. В спектрах ЯМР образование В. с. приводит к изменению хим. сдвига δ мостикового протона, иногда и протонов смежных групп и ядер ^{13}C, ^{17}O, ^{14}N, ^{15}N, ^{19}F в молекулах RAH и BR′. При очень сильных В. с. хим. сдвиг мостикового протона достигает 15–20 м. д.

Внутримолекулярные В. с. образуются в спиртах, фенолах, первичных и вторичных аминах и др. соединениях, если в них присутствует вторая функц. группа, содержащая атомы O или N (см., напр., формулы II и III).



II

III

При этом возникает пяти-, шести- или семичленные циклы. В енолах и β-дикетонах стабилизация конформации В. с. осуществляется вследствие квазиароматич. характера образующегося цикла. В конформерах с внутримол. В. с. относит. ориентация донорной и акцепторной групп в большинстве случаев не соответствует той, к-рая реализуется при межмол. В. с.; иногда даже нарушаются характерные для последних соотношения между св-вами групп AH и B и величиной эффектов, обусловленных образованием связи AH B

Если фрагменты молекулярного комплекса с В. с. имеют высокие кислотность и основность, возможен переход протона от донора к акцептору и образование ионной пары с В. с $A^- \ldots HB^+$. Этот процесс в значит. степени определяется взаимод. с окружением. Так, в газовой фазе CF_3COOH, HCl, C_6H_5OH образуют с $N(CH_3)_3$ только молекулярные комплексы без перехода протона. Аминокислоты, напр. глицин и его производные, в газовой фазе и в инертных р-рителях существуют в форме молекулярных комплексов, однако по мере усиления взаимод. с р-рителем (в ряду алканы, ароматич. соед., хлоруглероды и др. дипольные р-рители) образуются ионные пары с переходом протона. В ряде случаев в р-рах наблюдается молекулярно-ионная таутомерия $AH \ldots B \rightleftarrows A^- \ldots HB^+$ (с понижением т-ры равновесие смещается вправо). Образование ионных пар с В. с непосредственно не связано с протонодонорной способностью молекулы RAH; переход протона наблюдается иногда даже от очень слабых CH-доноров, однако константа скорости перехода молекулярной формы комплекса в ионную возрастает при увеличении прочности В. с. в молекулярном комплексе. Отождествление типа комплекса возможно с помощью изучения спин-спинового взаимод. протона с соседними ядрами в спектрах ЯМР ^1H; этот метод позволяет идентифицировать центросимметричную структуру $(A \ldots H \ldots A)^-$ или $(B \ldots H \ldots B)^+$. Присоединение второй молекулы донора протона к молекулярному комплексу может привести к тому, что по первой В. с. произойдет переход протона и образуется ионная пара, в к-рой анион связан В. с. с молекулой донора.

В соед. с внутримолекулярной В. с., в к-рых перемещение протона сопровождается перестройкой системы двойных связей, переход протона ведет к образованию таутомерной молекулярной структуры, как, напр., в хелатных енольных формах β-дикарбонильных соед. Взаимное превращ. двух таутомеров осуществляется быстро в шкале времени ЯМР; константа скорости перехода составляет 10^3 $с^{-1}$.

В циклич. комплексах с В. с., в к-рых каждая молекула образует две В. с. с участием атома H и неподеленной пары электронов атома функц. группы, происходит синхронное перемещение протонов по В. с. – вырожденный обмен между двумя эквивалентными состояниями комплекса. Этот процесс в газовой фазе и в малополярных апротонных р-рителях определяет механизм р-ции протонного обмена $AH + BH' \rightleftarrows AH' + BH$ (атомы A и B м. б. одинаковыми). Скорость вырожденного обмена растет с увеличением прочности В. с.; в циклич. димерах карбоновых к-т, комплексах к-т со спиртами константа скорости процесса превышает 10^5 $с^{-1}$ при 80 K. Протонный обмен спиртов с водой, к-тами, вторичными аминами в инертных р-рителях или в газовой фазе изучают по скорости установления равновесного распределения изотопной метки или по форме сигналов спин-спинового взаимод. в спектрах ЯМР. Установлено, что р-ция имеет первый порядок по каждому из компонентов, т. е. является бимолекулярной, константы скорости составляют 10^2–10^4 л/(моль·с), энергия активации – от 4 до 20 кДж/моль. В случаях участия группы AH во внутримолекулярной В. с., включения неподеленной пары электронов в сопряжение (напр., в амидах, пирролах), снижения протонодонорной или протоноакцепторной способности фрагментов (напр., для тиолов, вторичных фосфинов) скорость обмена снижается, энергия активации р-ции увеличивается. Синхронный переход протона в системах с невырожденным обменом иногда м. б. механизмом установления прототропных таутомерных равновесий.

Образование В. с. и молекулярных комплексов в значит. степени определяет сольватацию ионов и электрич. проводимость р-ров, поляризацию сегнетоэлектриков; обеспечивает механизм молекулярного распознавания при самосборке биол. структур, напр. синтез РНК с использованием в кач-ве матрицы ДНК при *трансляции*, структурное соответствие молекул нуклеиновых к-т или их участков (см. *Комплементарность*). Роль В. с. существенна во мн. процессах хим. технологии, в частности при адсорбции, экстракции, кислотно-основном катализе

Лит Водородная связь, М., 1981, Пиментел Дж., Мак-Клеллан О., Водородная связь, пер с англ., М., 1964, Joesten M. D., Schaad L. J., Hydrogen bonding, N. Y., 1974, The hydrogen bond recent developments in theory and experiments, ed. P. Shuster [a. o.], v. 1–3, Amst., 1976, Geiseler G., Seidel H., Die Wasserstoffbrückenbindung, B., 1977

Г. С. Денисов, Н. Д. Соколов

ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА, использует водород как носитель энергии. В. э. также включает: получение H_2 из воды и др. прир. сырья; хранение H_2 в газообразном и сжиженном состояниях или в виде искусственно полученных хим. соед., напр. гидридов интерметаллич. соедине-

ний; транспортирование H_2 к потребителю с небольшими потерями. В. э. пока не получила массового применения. Методы получения H_2, способы его хранения и транспортировки, к-рые рассматриваются как перспективные для В. э., находятся на стадии опытных разработок и лаб. исследований.

Выбор H_2 как энергоносителя обусловлен рядом преимуществ, главные из к-рых: экологич. безопасность H_2, поскольку продуктом его сгорания является вода, исключительно высокая $\Delta H^0_{сгор}$, равная −143,06 МДж/кг (для условного углеводородного топлива −29,3 МДж/кг); высокая теплопроводность, а также низкая вязкость, что очень важно при его транспортировании по трубопроводам; практически неогранич. запасы сырья, если в кач-ве исходного соед. для получения H_2 рассматривать воду (содержание воды в гидросфере $1{,}39\cdot10^{18}$ т); возможность многостороннего применения H_2. Водород м. б. использован как топливо во многих хим. и металлургич. процессах, а также в авиации и автотранспорте как самостоятельное топливо, так и в виде добавок к моторным топливам.

Перспективно использование H_2 для передачи энергии т. наз. хим. способами. По одному из них смесь H_2 с CO, полученная на первой ступени каталитич. конверсии метана, передается к потребителю по трубопроводу и поступает в аппарат – метанатор, в к-ром осуществляется обратная экзотермич. р-ция: $3H_2 + CO \rightarrow CH_4 + H_2O$. Выделяемое тепло м. б. использовано для бытового и пром. теплоснабжения, а паро-газовая смесь возвращается обратно в цикл для конверсии метана.

Традиц. способы получения H_2 (см. *Водород*) для В. э. экономически не выгодны. Для нужд В. э. предполагается усовершенствовать традиц. методы и разработать новые, нетрадиционные, используя ядерную и солнечную энергию. Предлагаемое усовершенствование осн. традиц. метода получения H_2 – каталитич. конверсии прир. газа и газов нефтепереработки – заключается в том, что процесс проводят в кипящем слое катализатора, тепло подводят от высокотемпературного ядерного газоохлаждаемого реактора (ВТГР). Применение этого метода позволит более чем в 10 раз увеличить объемную скорость процесса, снизить т-ру в хим. реакторе на 150 °С, уменьшить затраты на произ-во H_2 на 20–25%. Однако ВТГР, обеспечивающие высокие т-ры теплоносителя (ок. 1000 °С), пока находятся в стадии разработок. Др. вариант получения H_2 – водно-щелочной электролиз под давлением с использованием дешевой разгрузочной электроэнергии, вырабатываемой в ночное время атомной электростанцией. Расход электроэнергии на получение 1 м³ H_2 составляет 4,3–4,7 кВт·ч (по обычному способу 5,1–5,6 кВт·ч), напряжение на ячейке 1,7–2,0 В при плотности тока 3–5 кА/м² и давлении в электролизере до 3 МПа. Использование установок по получению H_2 в ночное время на атомных электростанциях позволит регулировать график их суточной нагрузки и снизить себестоимость H_2. Полученный H_2 может направляться на нужды промсти либо использоваться как топливо на электростанции для выработки дополнит. электроэнергии в дневное время.

Ниже описаны предлагаемые нетрадиц. методы получения H_2. Электролиз воды с использованием в кач-ве электролита расплава щелочи (т. наз. расплавнощелочной электролиз), твердого полимера (твердополимерный, или ТП-электролиз), керамики на основе ZrO_2 (высокотемпературный, или ВТ-электролиз) требует затрат электроэнергии на 30–40% меньше, чем традиц. способ. При расплавнощелочном электролизе концентрация воды в электролите составляет 0,5–2,0% по массе (иногда 4%), давление атмосферное, т-ра определяется выбором щелочи. Использование твердых электролитов позволяет значительно сократить расстояние между электродами в ячейке (до 250 мкм), в результате чего в неск. раз повышается плотность тока без увеличения напряжения на ячейке электролизера. В кач-ве электролита при ТП-электролизе можно использовать, напр., пленку из сульфированного фторопласта-4; т-ра процесса до 150 °С, достижимый кпд электролизера 90%, расход электроэнергии на получение 1 м³ H_2 3,5 кВт·ч. Наиб. перспективен ВТ-электролиз с использованием тепла от ВТГР: электролитом служит керамика из ZrO_2 с добавками оксидов металлов (преим. Y_2O_3, CaO, Sc_2O_3); т-ра процесса 800–1000 °С, достижимый уровень расхода электроэнергии на получение 1 м³ H_2 2,5 кВт·ч при плотностях тока 3–10 кА/м².

Из плазмохим. методов получения H_2 наиб. перспективен двухстадийный углекислотный цикл, включающий: 1) диссоциацию ($2CO_2 \rightarrow 2CO + O_2$), осуществляемую в плазмотроне с энергетич. эффективностью до 75–80%; 2) конверсию CO с водяным паром ($CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$), после к-рой образовавшийся CO_2 возвращается в плазмотрон.

Термохим. циклы получения H_2 представляют собой совокупность последоват. хим. р-ций, приводящих к разложению исходного водородсодержащего сырья (обычно воды) при более низкой т-ре, чем та, к-рая требуется для термич. диссоциации. Так, степень термич. диссоциации воды при 2483 °С составляет 11,1%. В этих циклах все компоненты системы, кроме водородсодержащего сырья, регенерируются. Ниже приводятся примеры термохим. циклов разложения воды.

Сернокислотный:

$$SO_2 + 2H_2O \xrightarrow[\text{электролиз}]{30\text{–}80\,^\circ C} H_2SO_4 + H_2$$

$$H_2SO_4 \xrightarrow[\text{катализатор}]{880\,^\circ C} H_2O + SO_2 + 0{,}5O_2$$

Железо-хлорный:

$$3FeCl_2 + 4H_2O \xrightarrow{650\,^\circ C} Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$$

$$Fe_3O_4 + 1{,}5Cl_2 + 6HCl \xrightarrow{20\,^\circ C} 3FeCl_3 + 3H_2O + 0{,}5O_2$$

$$3FeCl_3 \xrightarrow{420\,^\circ C} 3FeCl_2 + 1{,}5Cl_2$$

Иод-серный:

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O \xrightarrow{100\,^\circ C} H_2SO_4 + 2HI$$

$$2HI \xrightarrow{120\text{–}530\,^\circ C} H_2 + I_2$$

$$H_2SO_4 \xrightarrow{880\,^\circ C} H_2O + SO_2 + 0{,}5O_2$$

Представляют интерес также сероводородные термохим. циклы, напр.:

$$Ni_3S_2 + H_2S \rightarrow 3NiS + H_2$$

$$3NiS \rightarrow Ni_3S_2 + S$$

При использовании H_2S вместо воды снижаются затраты энергии на получение H_2, т. к. энергия связи H—S в сероводороде значительно меньше энергии связи H—O в воде, и кроме H_2 образуется сера – важное хим. сырье.

Перспективен радиолиз воды и водных р-ров CO_2, H_2SO_4, HCl, HBr, H_2S, AgCl и др. под действием ядерного излучения (жесткого γ, нейтронного). Наиб. мощные источники такого излучения – ядерные реакторы. Для развития этого метода необходимо создать источники ядерного излучения с высокой энергонапряженностью, разработать системы, способные поглощать реагирующей средой более 50% энергии излучения и использовать ее с радиац. выходом более 10 молекул H_2 на 100 эВ.

Исследуются фотохим. методы получения H_2 с использованием солнечной энергии. Осуществлен фотоэлектролиз воды (с раздельным получением H_2 и O_2); метод будет представлять практич. интерес, если его кпд достигнет

10–12% (пока он составляет ок. 3%). Биофотолиз воды основан на том, что нек-рые микроорганизмы (напр., хлорелла), поглощающие солнечную энергию, способны разлагать воду. Средний кпд трансформации солнечной энергии такими микроорганизмами составляет ок. 8%.

Для хранения и транспортирования H_2, кроме обычных методов, разработанных для жидкого и газообразного водорода, перспективно использование твердых соед.–гидридов металлов и интерметаллидов. Последние способны реагировать с большими кол-вами H_2 при невысоких т-рах и давлениях (см. *Гидриды*). Из гидридов интерметаллидов наиб. интересны соед. на основе Ti, Fe, Mg, Ni, La и V. Они содержат до 400 $см^3$ H_2 на 1 г гидрида, выделяют H_2 при сравнительно низких т-рах (150–200 °С) и относительно дешевы. Для хранения гидридов интерметаллидов разработаны спец. емкости – гидридные баки. Гидриды интерметаллидов м. б. использованы, в частности, на автотранспорте. Гидридный бак устанавливается на автомобиле и обогревается отработавшими газами двигателя: гидрид разлагается и выделяется водород, к-рый подается в двигатель как добавка к бензину.

Лит.: Легасов В. А. [и др.], в кн.: Атомно-водородная энергетика и технология, в. 1, М., 1978, с. 11–36; Березин И. В. [и др.], там же, в. 2, М., 1979, с. 48–56; Мищенко А. И., Применение водорода для автомобильных двигателей, К., 1984; Шпильрайн Э. Э., Малышенко С. П., Кулешов Г. Г., Введение в водородную энергетику, под ред. В. А. Легасова, М. (в печати); McAuliffe Ch. A., Hydrogen and energy, L., 1980. *В. А. Легасов.*

ВОДОРО́ДНЫЙ ПОКАЗА́ТЕЛЬ (pH), равен $-\lg a_H$, где a_H – термодинамич. активность ионов H^+ в р-ре (в моль/л). В. п. – количеств. характеристика кислотности водных р-ров.

Вода диссоциирует на ионы H^+ и OH^-. Константа равновесия этого процесса при 22 °С:

$$K = \frac{a_H a_{OH}}{a_{H_2O}} = 1{,}8 \cdot 10^{-16},$$

где a_{H_2O} и a_{OH} – термодинамич. активности соотв. воды и OH^- (в моль/л). Обозначив произведение $a_H \cdot a_{OH}$ через K_B (ионное произведение воды) и учитывая, что в 1 л содержится 55,5 моля H_2O, получим: $K_B = Ka_{H_2O} = 10^{-14}$. В чистой воде, как и в любых др. нейтральных р-рах, $a_H = a_{OH} = \sqrt{K_B} = 10^{-7}$ и, следовательно, pH = 7. При добавлении в р-р к-ты pH становится меньше 7, при добавлении щелочи – больше 7. Обычно определяют pH с помощью кислотно-основных индикаторов (используемых в виде р-ров или реактивных индикаторных бумаг), более точно – потенциометрически.

ВОДОРО́ДНЫЙ ЭЛЕКТРО́Д, см. *Электроды сравнения.*

ВОДОРОДОПОДО́БНЫЕ А́ТОМЫ: 1) ионы легких элементов, состоящие, подобно атому водорода, из ядра и одного электрона. К ним относятся He^+, Li^{2+}, Be^{3+} и т. п., сходные с атомом водорода по спектральным характеристикам. 2) Нестабильные частицы, называемые новыми атомами. К ним относятся, во-первых, мезоатомы, состоящие из ядра атома водорода (протона) и отрицательно заряженной элементарной частицы: мюона μ^-, π^--мезона, K^--мезона или др. Такие короткоживущие системы в редких случаях образуются при торможении указанных элементарных частиц в водородсодержащем в-ве. Во-вторых, к новым атомам относятся системы, состоящие из электрона и положительно заряженной элементарной частицы: позитрона, мюона μ^+, π^+- или K^+-мезона (соответствующие частицы наз. позитроний, мюоний, пионий, каоний). Такие системы образуются при прохождении пучков указанных элементарных частиц через в-во и могут вступать в хим. р-ции, аналогичные р-циям атомарного водорода. Подробнее см. *Мезонная химия.* *С. С. Бердоносов.*

ВОДОСТО́ЙКОСТЬ, способность материалов сохранять свои эксплуатац. св-ва при длит. воздействии воды. Последнее может приводить к сорбции воды материалами (строительная керамика, гидрофобные полимеры), к их набуханию (необожженная глина, гидрофильные полимеры) и (или) хим. взаимод. с водой.

Количественно В. оценивают обычно по массе воды (в %), поглощенной образцом (по т. наз. водопоглощению), или по относит. изменению к.-л. показателей (чаще всего линейных размеров, электрич. или мех. св-в) после определенного времени пребывания в воде. Как правило, В. характеризуют коэфф. разупрочнения K_p (отношение величины прочности при растяжении, сжатии или изгибе насыщенного водой материала к соответствующему показателю его в сухом состоянии). Водостойкими считают материалы, у к-рых K_p больше 0,8. К ним относят, напр., многие металлы, спеченную керамику, стекло, фторопласты, полиолефины.

В. пористых материалов зависит как от их природы, так и от величиины пор и их распределения в объеме материала. В неорг. пористых материалах, химически инертных к воде, последняя прочно удерживается капиллярными силами в порах размером от 0,1 до 200 мкм, поэтому наличие таких пор в наиб. степени влияет на В. При насыщении водой у таких материалов практически не меняются линейные размеры, но прочность снижается. В. полимерных материалов связана с наличием гидрофильных функц. групп в макромолекуле (напр., группа OH в поливиниловом спирте, CONH – в белках и полиамидах), а также гидрофильных низкомол. компонентов-наполнителей (древесная мука, асбест и т. п.). Так, при контакте с водой поли-ε-капроамид поглощает до 10–12% воды, полигексаметиленсебациамид – до 3,0–3,5%, полидодеканамид – до 1.5–1,75%, поли-*м*-фениленизофталамид – до 10%, причем скорость поглощения воды у первых трех выше. Поглощение воды алиф. полиамидами сопровождается увеличением линейных размеров и относит. удлинения, уменьшением прочности. Снижение прочностных св-в у неорг. материалов обусловлено хим. взаимод. с водой отдельных компонентов, входящих в их состав (напр., CaO и MgO в керамике), или действием воды как адсорбционно-активной среды (увеличивает возможные трещины в материале). У термопластичных полимеров снижение прочности обусловлено изменением межмол. взаимод. или надмолекулярной структуры, а также гидролизом связей в макромолекулах. В. материалов на основе термореактивных смол зависит гл. обр. от типа наполнителя и его кол-ва, характера отвердителя и степени отверждения, В. резин – в осн. от способа и степени вулканизации, кол-ва и природы наполнителя.

В нек-рых случаях при воздействии воды прочность материала может увеличиваться, напр. цементного бетона при твердении, что обусловлено хим. взаимод. компонентов цемента с водой с образованием прочного цементного камня.

В. – важный показатель, особенно для материалов, к-рые эксплуатируются в постоянном контакте с водой (опоры мостов, плотины, трубы, облицовка реакторов и др.).

Лит.: Воробьев В. А., Комар А. Г., Строительные материалы, М., 1971; Справочник по пластическим массам, под ред. В. М. Катаева [и др.], 2 изд., т. 1–2, М., 1975; Кацнельсон М. Ю., Балаев Г. А., Пластические массы. Справочник, Л., 1978. *Е. С. Лукин, Н. Н. Павлов.*

ВОДОЭМУЛЬСИО́ННЫЕ КРА́СКИ (водно-дисперсионные краски, латексные краски, эмульсионные краски), суспензии пигментов и наполнителей в водных дисперсиях (латексах) пленкообразователей. Водные эмульсии последних получают гл. обр. эмульсионной полимеризацией соответствующих мономеров (синтетич. латексы), а также диспергированием пленкообразователей в воде (т. наз. искусств. латексы). В состав В. к. входят обычно 10–15 компонентов, в т. ч. (% по массе): 40–60%-ная водная дисперсия пленкообразователя 35–40; пигменты и наполнители 30–37; пластификатор 0–7; функциональные добавки 2–6. Содержание в В. к. сухого остатка 50–60%.

Наиб. распространенные пленкообразователи В. к.: сополимеры акрилатов (акрилатные В. к.); поливинилацетат или сополимеры винилацетата с небольшими кол-вами акрилатов, алкилмалеинатов, этилена и др. (поливинилацетатные В. к.); сополимеры стирола с бутадиеном, метакриловой к-той и др. (стирол-бутадиеновые В. к.). Ограниченно применяют также искусств. латексы нитратов целлюлозы, эпоксидных, алкидных, полиэфирных смол, полиуретанов и др.

Ассортимент пигментов и наполнителей для В. к. ограничен специфич. требованиями (миним. содержание водорастворимых примесей, достаточная гидрофильность и др.). Чаще всего изготовляют белые В. к.; цветные краски получают добавлением в белые подцветочных (колеровочных) паст. Предельное кол-во пигментов и наполнителей составляет обычно 75–85% от критич. объемного содержания пигмента, или пигментоемкости (табл. 1),– безразмерной величины, характеризующей макс. плотность «упаковки» пигмента в монолитной пленке (см. *Пигменты неорганические*).

Табл. 1.–ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВОДОЭМУЛЬСИОННЫХ КРАСОК

Показатель	Дисперсии акриловых сополимеров	Дисперсии гомо- и сополимеров винилацетата	Стирол-бутадиеновые латексы
Содержание, %			
полимера	40–50	50–60	45–50
остаточного мономера, менее	0,1	0,1	0,05
Размер частиц полимера, мкм	0,1–0,3	0,1–2,0	0,12–0,2
Критич. объемное содержание пигмента	0,45–0,48	0,35–0,45	0,3–0,35
Миним. т-ра пленкообразования (без пластификатора), °С	3–10	5–30	10

Функциональные добавки в В. к.: эмульгаторы (дифильные ПАВ и др.); диспергаторы пигментов и наполнителей (напр., гексаметафосфат натрия); загустители (эфиры целлюлозы, сополимеры метакриловой к-ты); в-ва, придающие структурную вязкость и тиксотропность (бентонит, аэросил); консерванты, предохраняющие покрытие от образования плесени и бактериального разложения (пентахлорфенолят натрия); пеногасители (напр., кремнийорг. жидкости); в-ва, придающие дисперсии устойчивость к коагуляции при повторных циклах замораживание–оттаивание (напр., высшие спирты, водорастворимые олигомеры); ингибиторы коррозии защищаемой пов-сти ($NaNO_2$, C_6H_5COONa).

Один из важных показателей дисперсий, характеризующий область применения, в частности их пригодность для В. к. естеств. сушки,– миним. т-ра пленкообразования (МТП; табл. 1). Ниже этой т-ры, лежащей вблизи т-ры стеклования полимера, дисперсия не образует монолитных пленок, а В. к.– покрытий с высокими твердостью, адгезией и износостойкостью. Хотя миним. т-ра, рекомендуемая для нанесения В. к. на пов-сть, составляет ~ 5 °С, для получения красок часто используют дисперсии с более высокой МТП; снижение последней достигается введением в состав В. к. низкомол. пластификаторов (напр., дибутилфталата) или модификаторов (синтетич. олигомеров), а также т. наз. коалесцирующих добавок – летучих пластификаторов (напр., моноэтиловых эфиров этилен- или диэтиленгликоля), высших спиртов. Осн. достоинство В. к.– отсутствие в них орг. р-рителей. Это обусловливает нетоксичность В. к., взрыво- и пожаробезопасность процессов их приготовления и нанесения, относительно невысокую стоимость. Недостаток нек-рых В. к.– неприятный запах, связанный с присутствием в них остаточного мономера. При длит. хранении В. к., особенно выше 30 °С или ниже 0 °С, возможны образование плотных осадков пигментов или коагуляция дисперсной фазы (т. е. необратимая порча В. к.).

Технология получения В. к. включает: 1) приготовление водного р-ра диспергатора и др. добавок; 2) диспергирование в этом р-ре пигментов и наполнителей (операция может вызвать затруднения из-за плохой смачиваемости большинства пигментов водой); 3) смешение пигментной пасты с водной дисперсией пленкообразователя. Операции 2 и 3 осуществляют на таком же оборудовании, что и при получении эмалей (*см. Краски*). В случае приготовления нек-рых эпоксидных В. к. суспензию пигмента в олигомере эмульгируют в водном р-ре отвердителя непосредственно перед использованием краски.

В. к. для окраски строит. объектов наносят гл. обр. при помощи валика, а также распылением или кистью. Сушат покрытия чаще всего на воздухе; продолжительность выдержки перед нанесением след. слоя не более 2 ч, время полного высыхания не более 24 ч. Покрытие формируется в результате испарения воды и слипания частиц полимера с образованием сплошной фазы.

На основе акриловых латексов, а также дисперсий эпоксидных и алкидных смол, сополимеров, синтезированных с применением небольших кол-в (3–10%) метакриловой к-ты, акриламида, винилпиридина и др., изготовляют В. к. пром. назначения, образующие термоотверждаемые покрытия с хорошей адгезией к металлу. Такие В. к. наносят, напр., валковым методом или электроосаждением и сушат при 80–180 °С; на основе стирол-бутадиеновых латексов получают грунтовочные противокоррозионные композиции, наносимые хемоосаждением (о методах нанесения красок см. *Лакокрасочные покрытия*).

Покрытия естеств. сушки с наилучшими св-вами образуют акрилатные В. к. (табл. 2). Поливинилацетатные покрытия недостаточно водостойки, стирол-бутадиеновые склонны к загрязнению и потемнению под действием солнечного излучения. По комплексу защитных и мех. св-в покрытия, образуемые В. к., уступают эмалевым.

Табл. 2.–ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПОКРЫТИЙ, ОБРАЗУЕМЫХ ВОДОЭМУЛЬСИОННЫМИ КРАСКАМИ

Показатель	Акрилатные краски	Поливинилацетатные краски	Стирол-бутадиеновые краски	Стирол-бутадиеновая грунтовка
Твердость (по прибору М-3)	0,25–0,40	0,2–0,3	0,20–0,25	0,35–0,50
Водопоглощение за 24 ч, %	0,5–1,0	1–3	1–3	0,5
Смываемость, г/м²	1–3	3–7	2–5	0
Ориентировочный предельный срок службы покрытия, гг.	8	5	3	—

В. к. применяют гл. обр. в стр-ве, на транспорте, в пром-сти и в быту для получения защитно-декоративных и противокоррозионных покрытий. Акрилатными В. к. окрашивают фасады зданий, деревянные надстройки судов и др., поливинилацетатными и стирол-бутадиеновыми – преим. интерьеры. Термоотверждаемые В. к. используют также как противокоррозионные грунтовки по металлу. Нек-рыми В. к. окрашивают натур. и искусств. кожу, деревянную мебель. Доля В. к. в лакокрасочной продукции промышленно развитых стран составляет ок. 30%.

Осн. пути улучшения св-в и расширения ассортимента В. к.: применение новых сополимеров, преим. акрилового ряда, в т. ч. содержащих реакционноспособные звенья; создание эффективных функциональных добавок; модифицирование синтетич. латексов водоразбавляемыми олигомерами, окислителями и др.; создание новых искусств. латексов.

Лит.: Толмачев И. А., Верхоланцев В. В, Новые водно-дисперсионные краски, Л., 1979.

В. В. Верхоланцев.

ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ, энергетич. состояния атомов и молекул и др. квантовых систем, характеризующиеся избыточной по сравнению с осн. состоянием энергией. Согласно принципам квантовой механики, атомы и молекулы устойчивы лишь в нек-рых стационарных состояниях, к-рым отвечают определ. значения энергии. Состояние с наинизшей энергией наз. основным, остальные – возбужденными. Изменение энергии атома при переходе из одного стационарного состояния в другое связано с изменением строения его электронной оболочки (см. *Атом*).

В молекулах при таком переходе может меняться как электронное состояние, связанное с движением электронов относительно атомных ядер, так и характер колебат. и вращат. движений, в к-рых участвуют сами ядра (см. *Молекула*). В т. наз. приближении Борна–Оппенгеймера рассматривают каждый вид молекулярного движения в отдельности и находят волновые ф-ции и соответствующие значения энергии для электронного, колебат. и вращат. движений; полная волновая ф-ция молекулы представляется в виде произведения соответствующих волновых ф-ций (см. *Адиабатическое приближение*). Однако не всегда можно достаточно точно разделить электронное, колебат. и вращат. двнжения. Кроме энергии, состояния атомов и молекул могут различаться спином (электронным и ядерным); частицы в разл. спиновых состояниях имеют почти одинаковые энергии в отсутствие магн. поля, но при наложении поля напряженностью H их энергии изменяются по-разному.

Переходы между разл. стационарными состояниями атомов и молекул, происходящие с поглощением или испусканием электромагн. излучения, наз. излучательными, а происходящие путем непосредств. обмена энергией между атомами или молекулами – безызлучательными. Энергетику и вероятности излучат. переходов изучает спектроскопия.

В. с. могут терять избыток энергии, переходя в основное состояние (или нижележащие В. с.) путем испускания фотонов, безызлучат. резонансного переноса энергии или при столкновениях с др. молекулами. Поэтому В. с. имеют огранич. время жизни, определяемое суммой констант скорости всех процессов дезактивации. В многоатомных молекулах происходят внутримолекулярные процессы перераспределения энергии между разл. видами возбуждения. В равновесных условиях при данной Т-ре заселенность разл. состояний зависит от их энергии в соответствии с распределением Максвелла–Больцмана. При т-рах порядка неск. сот К заселены гл. обр. самые нижние электронное и колебат. состояния, а вращат. и спиновые состояния заселены почти равномерно. Под действием излучения соответствующей частоты возникает сверхравновесная концентрация В. с., зависящая от интенсивности поглощаемого света и времени жизни (времени релаксации) В. с.

Возбужденные состояния атомов. Образуются из основного состояния при переходе одного или неск. электронов (напр., под действием излучения) с занятых орбиталей на свободные (или занятые лишь одним электроном). Наим. энергиями обладают В. с., связанные с переходами во внешних или между внешними электронными оболочками. Более высокие В. с. возникают при переходе электронов с внутр. оболочек многоэлектронных атомов на внешние (напр., под действием рентгеновского излучения).

Электронные уровни атомов и молекул определяются совокупностью квантовых чисел. Электронные состояния атомов обозначают латинскими буквами S, P, D, F, G, ..., отвечающими значениям орбитального квантового числа $L = 0$, 1, 2, 3, 4, ... соотв., указывая мультиплетность состояния $\varkappa = 2S + 1$ (S – спиновое квантовое число) численным индексом слева вверху, а квантовое число полного углового момента $I = |L + S|$ – справа внизу. Напр., В. с. атома ртути, имеющие $L = 1$, $I = 1$, $S = 0$ и 1 соотв. обозначают $^1P_1$ и $^3P_1$.

Энергия электрона E в атоме водорода зависит только от главного квантового числа n (в системе СИ):

$$E = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0 h^2}\cdot\frac{1}{n^2},$$

где m и e – масса и заряд электрона, h – постоянная Планка, ε_0 – электрич. постоянная (диэлектрич. проницаемость вакуума). Энергия многоэлектронных атомов зависит от всех квантовых чисел.

Возбужденные состояния молекул. Колебат. и вращат. В. с. играют чрезвычайно важную роль в термич. хим. р-циях (см. *Динамика элементарного акта* р-ции); информацию о строении и св-вах этих состояний дают соответствующие спектры (см. *Колебательные спектры, Вращательные спектры*). Р-ции, протекающие через высшие колебат. В. с., получаемые путем многократного поглощения фотонов одной и той же молекулой, изучает *лазерная химия*. Электронные В. с. отличаются от остальных тем, что характеризуют совершенно иное электронное строение молекул и их хим. св-ва. Эти В. с. определяют протекание фотохим., а также нек-рых радиационно-хим. и плазмохим. р-ций. В. с., обладающие одновременно избыточной электронной и колебат. энергией, наз. **вибронными состояниями**. В данной статье рассмотрена классификация и особенности электронных В. с. молекул.

Для двухатомных молекул, как и для атомов, удается использовать классификацию электронных состояний, основанную на квантовых числах. Электронные состояния молекул, обладающие квантовым числом полного орбитального момента $\Delta = 0, 1, 2, \ldots$ обозначают соотв. греческими буквами Σ, Π, Δ, ..., указывая мультиплетность состояния индексом слева вверху, а сумму квантовых чисел $(\Lambda + \Sigma)$ – компоненту мультиплета – справа внизу (Σ – квантовое число проекции электронного спина на ось молекулы).

Электронные В. с. многоатомных молекул классифицируют, основываясь на св-вах симметрии их электронных волновых ф-ций или характере молекулярных орбиталей, занятых «холостыми» электронами, поскольку понятие квантовых чисел электронов для таких молекул теряет простой смысл. Св-ва симметрии электронных волновых ф-ций молекул обозначают в соответствии с теорией групп симметрии. Так, для молекул H_2CO, H_2O, относящихся к группе симметрии C_{2v}, существует 4 возможных типа симметрии волновой ф-ции (A_1, A_2, B_1 и B_2) в зависимости от того, сохраняется или меняется ее знак при операциях симметрии, свойственных данной группе. Помимо обозначения типа симметрии, индексом слева вверху указывают мультиплетность состояния. Буквы g и u в правом ниж. индексе показывают, сохраняется или меняется знак волиовой ф-ции при операции инверсии. Необходимо отметить, что такая классификация в неявном виде предполагает сохранение в В. с. молекулы геометрии ее основного состояния. Это справедливо в общем виде лишь при рассмотрении спектров поглощения, когда выполняется принцип Франка–Кондона. На самом же деле у мн. молекул равновесная конфигурация ядер в В. с. может сильно отличаться от конфигурации в основном состоянии (примеры см. ниже).

В сложных молекулах, обладающих малым числом элементов симметрии, ограничиваются указанием типов молекулярных орбиталей, содержащих неспаренные электроны. В орг. молекулах орбитали классифицируют на связывающие σ, связывающие π (делокализованные в ароматич. и сопряженных системах), разрыхляющие σ^* и π^*, несвязывающие орбитали своб. пар электронов гетероатомов n (ортогональные π-системе) и l (сопряженные с π-системой), а также вакантные орбитали v, имеющиеся у нек-рых гетероатомов (напр., у В). В большинстве орг. молекул, содержащих четное число электронов, в основном состоянии все электроны спарены, и оно является синглетным (исключением являются, напр., карбен и его производные, основное состояние к-рых триплетно). При возбуждении один из электронов переходит с занятой (чаще всего связывающей или несвязывающей) орбитали на одну из свободных (разрыхляющую или вакантиую). Так, В. с. формальдегида относятся к типам n,π^* и π,π^* (в обозначениях теории групп это состояния A_2 и A_1 соотв.). Простейший способ обозначения В. с., не требующий знания их природы, заключается в их нумерации в порядке возрастания энергии: основное S_0 (для молекул с четным числом электронов), возбужденные синглетные S_1, S_2 и т. д., триплетные T_1, T_2 и т. д.

В В. с. спины неспаренных электронов м. б. как антипараллельными, так и параллельными. В молекулах с четным числом электронов, т. обр., имеется два набора В. с., различающихся по мультиплетности,– синглетные и триплетные. При этом синглетные и триплетные состояния одной при-

роды имеют разл. электронные волновые ф-ции. Согласно *Паули принципу*, полная волновая ф-ция является антисимметричной, т е. меняет знак при перестановке координат двух электронов. Синглетные состояния имеют антисимметричную спиновую и симметричную пространств. волновые ф-ции, а триплетные – симметричную спиновую и антисимметричную пространственную. Вследствие электростатич. отталкивания электронов между собой энергия состояния с симметричной пространств. волновой ф-цией (синглетного) выше энергии состояния с аналогичной антисимметричной пространств. волновой ф-цией (триплетного), соответствующего той же электронной конфигурации. В молекулах с нечетным числом электронов соотв имеются наборы дублетных и квартетных В. с.

В координац. соединениях переходных металлов атомные орбитали центр. иона взаимод. с орбиталями лигандов с образованием молекулярных орбиталей комплекса. В зависимости от симметрии комплексов нек-рые атомные орбитали сохраняют свою энергию и остаются вырожденными. Поэтому в основном состоянии могут реализоваться т. наз. высокоспиновые состояния ионов, когда неск. электронов с одинаковыми спинами расположены по одному на вырожденных атомных орбиталях. В. с. координац. соединений получаются в результате перехода электронов молекулярных орбиталей лиганда на вакантные атомные орбитали металла (состояния переноса заряда лиганд – металл – *LUCT*), с атомных орбиталей иона металла на вакантные молекулярные орбитали лигандов (состояния переноса заряда металл – лиганд – *MLCT*), между атомными орбиталями иона металла или между молекулярными орбиталями лигандов. Электронные В. с. координац. соединений также обозначают, основываясь на теории групп симметрии, в соответствии со св-вами симметрии электронной волновой ф-ции.

* * *

Изменение электронной структуры атомов и молекул при переходе из основного в В. с. приводит к изменению их геометрии, т. е. равновесных расстояний между атомами в молекулах, дипольных моментов и поляризуемости, хим. св-в. Электронные В. с. могут быть стабильными или диссоциативными (нестабильными). Для первых характерно наличие полного минимума на поверхности потенциальной энергии, для вторых – монотонное понижение энергии при увеличении расстояния между к.-л. атомами или атомными группами. Изменение структуры молекулы при переходе в В. с. можно проиллюстрировать на примере формальдегида. Его основное состояние является плоским, длина связи С—О составляет 0,122 нм. Синглетное и триплетное n,π^* В. с. – пирамидальные с углом между С—О связью и плоскостью CH_2-группы 20 и 35° соотв.; длина С—О связи увеличивается до 0,132 и 0,131 нм; дипольный момент молекулы в основном состоянии 2,3*D*, в возбужденном синглетном – 1,6*D*.

Потенциалы ионизации (первые) молекул и атомов в В. с. уменьшаются на величину энергии возбуждения, а сродство к электрону возрастает на ту же величину, поскольку при ионизации или присоединении электрона образуются ионы в основном электронном состоянии. Т. обр., при возбуждении возрастают как электронодонорные, так и электроноакцепторные св-ва. Характер изменения кислотно-основных св-в при возбуждении зависит от соотношения энергий возбуждения к-ты и сопряженного основания, поскольку при р-циях переноса протона электронное возбуждение в большинстве случаев сохраняется. Так, для фенола величина pK уменьшается от 10,0 до 4,1 при возбуждении в нижнее синглетное состояние и до 8,5 при возбуждении в триплетное состояние, а для бензойной к-ты pK возрастает с 4,2 до 9,5 при возбуждении в синглетное состояние. Энергии диссоциации связей также изменяются. Поскольку в В с. электрон оказывается на разрыхляющей орбитали, энергии связей обычно уменьшаются и даже могут становиться отрицательными для диссоциативных состояний. Содержащие непарный электрон на несвязывающей орбитали В. с. n,π^*-типа обладают, подобно радикалам, способностью отрывать атомы водорода от др. молекул.

Сильное изменение электронного строения и хим. св-в молекул и атомов при переходе в В. с. обусловливает возможность протекания фотохим р-ций. Ввиду малого времени жизни В с. ($\sim 10^{-8}$ с для типичных синглетных В. с. и $\sim 10^{-5}$ с для триплетных состояний в жидких р-рах) эффективно протекают только очень быстрые р-ции, обладающие малыми энергиями активации.

Лит Герцберг Г, Электронные спектры и строение многоатомных молекул, пер с англ, М, 1969, Барлтроп Дж, Койл Дж, Возбужденные состояния в органической химии, пер с англ, М, 1978, Окабе Х, Фотохимия малых молекул, пер с англ, М, 1981 См также лит при статьях *Лазерная химия, Плазмохимия, Радиационная химия, Фотохимия*

М Г Кузьмин

ВОЗГО́НКА, то же, что *сублимация*.

ВОЗГОРА́ЕМОСТЬ, то же, что *горючесть*.

ВО́ЗДУХ, см. *Атмосфера*.

ВОЗДУХА РАЗДЕЛЕ́НИЕ, проводится с целью выделения из воздуха O_2, N_2 и благородных газов. Применяют криогенный, адсорбционный и диффузионный методы. Два последних, несмотря на определенные достоинства, имеют ограниченное распространение из-за трудности создания разделит. установок большой производительности.

Криогеиный метод. В. р. осуществляется при криогенных т-рах (ниже -150 °C) в т. наз. воздухоразделит. установках (ВРУ) путем ректификации; воздух предварительно подвергают сжижению. Теоретически миним. работа, необходимая для В. р., при обратимом процессе определяется только начальным состоянием воздуха и конечным состоянием продуктов разделения: $L_{мин} = T\Delta S$, где T – т-ра окружающей среды, ΔS – изменение энтропии системы. Действит. расход энергии в ВРУ намного больше, что объясняется потерями холода в окружающую среду, недорекуперацией (необратимостью теплообмена между воздухом и продуктами разделения), гидравлич. сопротивлениями и др. Так, расход энергии на получение 1 м^3 99,5%-ного O_2 достигает 0,38–0,42 кВт·ч, тогда как $L_{мин} = 0{,}067$ кВт·ч.

В атм. воздухе возможно присутствие углеводородов (ацетилена, пропилена, пропана и др.), к-рые при криогенных т-рах затвердевают и образуют с жидким O_2 взрывоопасные смеси. Поэтому для обеспечения полной взрывобезопасности ВРУ снабжены спец. системами очистки воздуха и продуктов его разделения от орг. примесей.

Ректификацию воздуха обычно проводят в аппарате двукратного действия, к-рый состоит из двух расположенных одна над другой колонн (рис. 1) со встроенным между ними по высоте или выносным конденсатором-испарителем. Трубное пространство последнего сообщается с ниж. колонной, и в нем конденсируются пары азота, образующие флегму для обеих колонн. Межтрубное пространство конденсатора сообщается с верх. колонной, являясь одновременно ее кубом и испарителем. Давление в верхней колонне (0,14 МПа) обусловливается в осн гидравлич. сопротивлениями, к-рые должны преодолеть продукты разделения, отводимые из ВРУ. Давление в ниж. колонне (0,55 МПа) соответствует т-ре конденсации паров азота жидким кислородом, кипящим в кубе верх. колонны. Принятому перепаду давлений между трубным и межтрубным пространством конденсатора отвечает разность т-р 2,5 °C. Давление, необходимое для проведения процесса, обусловливается требуемой холодопроизводительностью, агрегатным состоянием продуктов разделения и указанными выше необратимыми потерями. В соответствии с этим различают ВРУ низкого и среднего давления.

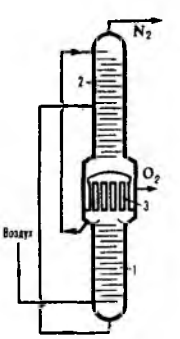


Рис 1 Аппарат двукратной ректификации *1*, *2* – ректификац колонны, *3* – конденсатор-испаритель

ВРУ низкого давления (рис. 2) применяют для получения газообразных продуктов разделения. Очищенный от мех. примесей воздух сжимают компрессором до давл. 0,55 МПа, а требуемая холодопроизводительность достигается расширением части его в турбодетандере до давл. 0,14 МПа. По этой схеме, основоположником к-рой был П. Л. Капица, строится большинство крупных отечеств. и зарубежных ВРУ. Решающим фактором, определившим возможность их создания, явилась разработка П. Л. Капицей высокоэффективного реактивного турбодетандера.

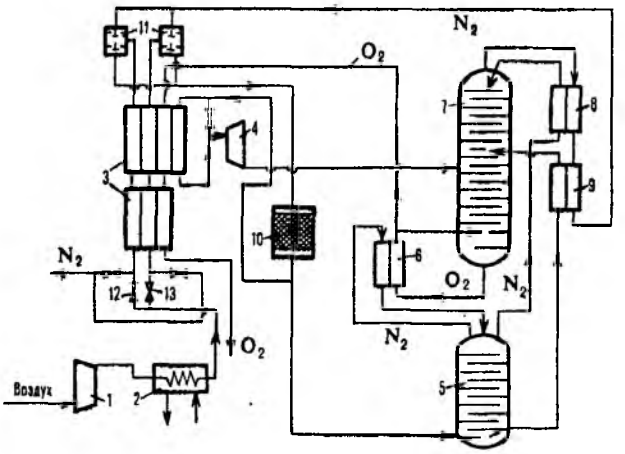


Рис. 2. Принципиальная схема воздухоразделит. установки низкого давления: *1* – турбокомпрессор; *2* – концевой холодильник; *3* – реверсивные теплообменники; *4* – турбодетандер; *5, 7* – соотв. нижняя и верхняя ректификац. колонны; *6* – конденсатор-испаритель; *8, 9* – охладители соотв. азотной флегмы и кубовой жидкости; *10* – адсорбер; *11* и *12, 13* – клапаны соотв. автоматического и принудительного переключения потоков.

Сжатый в компрессоре воздух охлаждается затем продуктами разделения до −170 °С в переключающихся регенераторах или реверсивных пластинчатых теплообменниках. Одновременно с понижением т-ры воздуха вымораживаются содержащиеся в нем водяные пары и CO_2. Затвердевшие примеси сублимируются и выносятся при рекуперации холода продуктами разделения и при соответствующем переключении теплообменных аппаратов. Далее воздух подвергается адсорбц. очистке от ацетилена и др. взрывоопасных примесей и делится на три потока. Первый (бо́льшая часть воздуха) поступает на разделение в ниж. колонну. Второй подогревается в теплообменниках и смешивается с третьим потоком; смесь после расширения в турбодетандере направляется на разделение в верх. колонну. В ниж. колонне происходит предварит. ректификация воздуха на 97,0–99,9%-ный N_2 и жидкость, содержащую 36–40% O_2; последняя окончательно разделяется на N_2 и O_2 требуемой концентрации в верх. колонне. В обеих колоннах в результате массообмена между поднимающимися вверх парами N_2 и O_2 и стекающей вниз флегмой (жидким N_2) пары обогащаются азотом (конденсируется высококипящий O_2), а жидкость – кислородом (испаряется низкокипящий N_2). При этом азот отводится из верх. колонны сверху, а кислород – из ее куба.

ВРУ среднего давления (рис. 3) используют для получения жидких продуктов разделения. В этих установках в отличие от ВРУ низкого давления бо́льшая часть сжатого (до 3 МПа и выше) воздуха расширяется до 0,55 МПа в турбодетандере, благодаря чему обеспечивается необходимое увеличение холодопроизводительности. В. р. также производится в аппарате двукратной ректификации.

Получение Ar. При В. р. содержащийся в воздухе Ar (0,93%) распределяется между N_2 и O_2. При получении чистого азота осн. кол-во Ar отводится с кислородом (до 4%), при получении чистого кислорода – с азотом (до 1%). Наличие в N_2 и O_2 примеси Ar не всегда допустимо. Напр.,

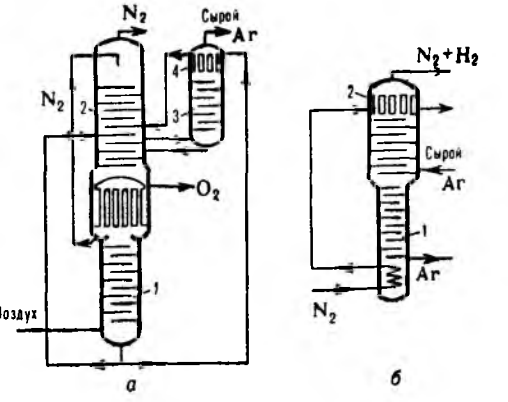


Рис. 4. Схема получения аргона: а – блок выделения сырого аргона, где 1, 2 – соотв нижняя и верхняя ректификац. колонны, 3 – дополнит. колонна, 4 – конденсатор; б – блок выделения азота, где 1 – ректификац. колонна, 2 – конденсатор.

при синтезе NH_3 из элементов Ar как инертный газ накапливается в системе, что снижает эффективное давление процесса. Кроме того, поддержание в цикле содержания Ar на допустимом уровне приводит к необходимости непрерывного вывода (путем продувки) из системы части циркулирующей азотоводородной смеси. Чистые азот и кислород получают отбором из верх. колонны фракции N_2–O_2–Ar, а Ar как целевой продукт – ректификацией данной фракции в дополнит. колонне (рис. 4, *а*). Отводимый из этой колонны сырой Ar, содержащий 2–5% O_2 и 1–2% N_2, смешивают (для связывания O_2) с водородом и подвергают очистке от O_2 на палладиевом катализаторе. От азота и нек-рого избытка водорода аргон освобождают ректификацией в спец. колонне (рис. 4, *б*).

Получение Ne, Kr и Xe. Неон в составе азото-неоно-гелиевой смеси вместе с H_2 накапливается под крышкой конденсатора-испарителя. Далее эта смесь обогащается противоточной дефлегмацией в спец. концентраторе, расположенном над тарелками верх. ректификац. колонны в сборнике жидкого азота. Смесь неона с гелием отбирается из-под крышки концентратора. Криптон и ксенон, накапливаемые в кубе верх. колонны, выделяются при получении больших кол-в кислорода и азота. Смесь O_2–Kr–Xe

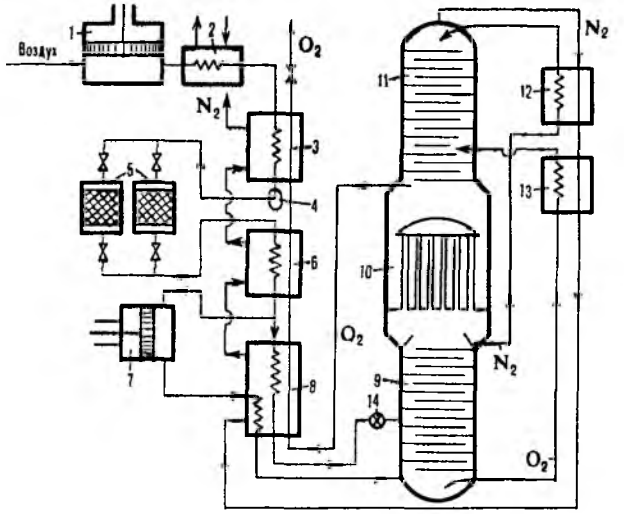


Рис. 3. Принципиальная схема воздухоразделит. установки среднего давления: *1* – компрессор, *2* – концевой холодильник; *3, 6* – соотв предварительный и основной теплообменники, *4* – отделитель влаги; *5* – блок комплексной адсорбц. очистки воздуха; *7* – детандер; *8* – теплообменник-ожижитель; *9, 11* – соотв. нижняя и верхняя ректификац. колонны; *10* – конденсатор-испаритель; *12, 13* – охладители соотв. азотной флегмы и кубовой жидкости; *14* – дроссельный вентиль.

разделяется в дополнит. колонне, из куба к-рой отбирается жидкий O_2, содержащий небольшие кол-ва Kr и Xe (т. наз. первичный концентрат). Ne из неоно-гелиевой смеси и Kr и Xe из обогащенного первичного концентрата выделяются адсорбц. методом.

Адсорбционный метод. Основан на избират. адсорбции молекул разл. газов. Селективная адсорбция N_2 наиб. сильно проявляется на синтетич. цеолитах типа CaA, у к-рых соотношение $A = SiO_2/Al_2O_3$ не превышает 2, а также на прир. морденитах и клиноптилолитах. Движущая сила процесса – перепад давлений газа над цеолитом при адсорбции и десорбции. Адсорбцию проводят, как правило, при 20–30 °C и 0,1–0,6 МПа, десорбцию – при 20–30 °C снижением давления до атмосферного с послед. промывкой частью продукта или путем вакуумирования. Целевой продукт – воздух, обогащенный O_2 (30–95%). Он образуется в газовой фазе и отбирается из ВРУ под тем же давлением, что и воздух, к-рый поступает на разделение. Продукт, содержащий до 80% O_2, обычно производят в одиу ступень, более концентрированный экономичнее получать в две ступени. Коэф. извлечения продукта из воздуха зависит от требуемой степени его чистоты и давления процесса и колеблется в пределах 0,3–0,8; при этом расход энергии составляет от 0,2 до 1,0 кВт·ч/м^3 продукта.

В ВРУ с селективной адсорбцией O_2 при т-ре окружающей среды применяют активные угли типа молекулярных сит (напр., угли, получаемые карбонизацией поливинилиденхлорида). Преимуществ. адсорбция O_2 происходит вследствие большей скорости диффузии его в поры угля, диаметр к-рых соизмерим с диаметром молекул O_2 ($2{,}8 \cdot 10^{-10}$ м). Более крупным молекулам N_2 для проникновения в поры угля требуется гораздо больше времени. Напр., для нек-рых типов углей объемное насыщение N_2 через 2 мин после контакта адсорбента с воздухом составляет лишь 2%, для O_2 – 40%; через 5 мин – соотв. 4 и 77%. В результате осн. масса кислорода оказывается адсорбированной, а азот, оставшийся в газовой фазе, отводится из адсорбера под давл. 0,1–0,6 МПа как один из продуктов разделения, содержащий 0,5–3,0% O_2. Затем давление снижают до атмосферного и отбирают др. продукт – адсорбат, обогащенный кислородом. При этом в одноступенчатом процессе получают продукт, содержащий 50–60% O_2, в двухступенчатом – 90–95%. Уд. производительность ВРУ по обогащенному воздуху достигает ок. 30 м^3/ч на 1 м^3 адсорбента.

Адсорбц. метод широко применяется для разделения смесей Ne – He и Kr – Xe. Смесь, содержащую до 50% неона и гелия, предварительно очищают от N_2 с помощью активного угля при т-рах от -190 до -200 °C и вводят в адсорбер, где на слое угля подвергают термич. разделению. При этом многократно происходят десорбция в нагретых слоях и послед. адсорбция в холодных, в результате чего Ne практически полностью вытесняет He из адсорбиров. фазы. Сначала из адсорбера выводится почти чистый He, затем фракция He – Ne и, наконец, чистый Ne, содержащий 0,1–0,2% He. Коэф. извлечения Ne в зависимости от степени его чистоты составляет 0,6–0,8.

Первичный концентрат Kr – Xe, отбираемый из ВРУ, представляет собой смесь кислорода с 0,1–0,2% криптона и ксенона и примерно таким же кол-вом углеводородов. Для предотвращения взрывов этот концентрат очищают от углеводородов, окисляя их на катализаторе (напр., активном Al_2O_3) при 650–750 °C и поглощая цеолитом в адсорбере продукты окисления. Затем концентрат подвергают ректификации для очистки от O_2, благодаря чему содержание смеси Kr – Xe в исходном концентрате увеличивается в 500–1000 раз. Одновременно повышается содержание углеводородов, поэтому необходима повторная очистка от них на катализаторах и от продуктов окисления – на цеолитах. Далее смесь Kr – Xe сжижают и разделяют в аппарате двукратной ректификации (см. выше). Применение адсорбц. метода позволяет существенно упростить по сравнению с традиц. методами обогащения технологию получения Kr и Xe.

Криогенная ректификация экономичнее, чем адсорбция, при получении продуктов разделения в больших масштабах. Для ВРУ малой и средней производительности упомянутые методы сопоставимы по энергозатратам; по металлоемкости, простоте конструкции, удобству обслуживания и возможности полной автоматизации установок адсорбц. метод значительно превосходит криогенное ректификац. В. р.

Диффузионный метод. Заключается в разделении компонентов воздуха благодаря различию между их коэф. газопроницаемости через спец. мембраны. Движущая сила процесса – разность парциальных давлений компонентов воздуха и диффундирующей смеси по обе стороны мембраны. По одной схеме воздух, очищенный от пыли на фильтре, направляется вентилятором при атм. давлении в мембранный аппарат, где в зоне под мембраной с помощью вакуум-насоса создается разрежение; по другой – вместо вентилятора используют компрессор, к-рый подает воздух в аппарат под повыш. давлением. В обоих случаях воздух в аппарате разделяется на два потока: проникающий (пермеат) и не проникающий (непермеат) через мембрану. Кислород проникает через мембрану в неск. раз быстрее, чем азот, поэтому пермеат обогащается кислородом, а непермеат – азотом.

Содержание O_2 в отбираемой смеси зависит от соотношений потоков и давлений воздуха и пермеата, а также от разделяющей способности (селективности) мембраны. При максимальных упомянутых соотношениях содержание O_2 в пермеате возрастает; для получения смеси, обогащенной N_2, необходимо поддерживать миним. соотношение потоков и макс. соотношение давлений воздуха и пермеата. Содержание O_2 и N_2 в продуктах разделения тем больше, чем выше селективность мембран. В пром-сти применяют мембраны из поливинилтриметилсилана, обладающие хорошей селективностью и высокой газопроницаемостью.

Диффузионный метод В. р. нашел практич. применение в тех случаях, когда требуются относительно небольшие кол-ва воздуха, умеренно обогащенного O_2: в медицине для кислородной терапии, в рыборазведении для насыщения кислородом воды прудов и др. водоемов, на электростанциях при сжигании газообразных топлив (гл. обр. прир. газа в спец. газогенераторах для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую), при биол. очистке сточных вод, в городском х-ве при сжигании бытовых отходов и др. Полученный этим методом 90–97%-ный N_2 используется для создания инертной среды во многих химико-технол. процессах, а также при хранении и транспортировке горючих и взрывоопасных в-в, при хранении плодов, овощей, семян и т. д. См. также *Защитный газ*.

В. р. с применением мембран осуществляется непрерывным способом, при т-ре окружающей среды без фазовых превращ., что наряду с простотой аппаратурного оформления определяет экономичность этого метода. См. также *Мембранные процессы разделения*.

Лит.: Разделение воздуха методом глубокого охлаждения, под ред. В. И. Епифановой, Л. С. Аксельрода, 2 изд., т. 1–2, М., 1973; Хванг С.-Т., Каммермейер К., Мембранные процессы разделения, пер. с англ., М., 1981; Беляков В. П., Криогенная техника и технология, М., 1982; Кельцев Н. В., Основы адсорбционной техники, 2 изд., М., 1984.

В. П. Беляков.

ВОЗМУЩЕНИЙ ТЕОРИЯ в квантовой химии, метод приближенного описания сложной системы (атома, молекулы, кристалла) с помощью сведений о более простой системе, допускающей точное описание. В. т. количественно выражает интуитивно ясное представление о том, что малому изменению (т. наз. возмущению) простой (невозмущенной) системы отвечает малое изменение ее поведения. Напр., В. т. хорошо описывает изменение электронной плотности и реакц. способности ароматич. соед. при введении заместителей, потому что при этом само бензольное ядро изменяется мало. Формулы В. т. выражают решение ур-ния Шрёдингера для возмущенной молекулярной системы с оператором энергии (гамильтонианом) H через ре-

шения ур-ния Шрёдингера для невозмущенной системы с гамильтонианом H_0 и имеют вид разложений в ряд по степеням нек-рого вспомогат. параметра, характеризующего величину оператора возмущения $V = H - H_0$. Ряды В. т. в принципе позволяют получить решение задачи с любой степенью точности, однако в приложениях ограничиваются обычно лишь первыми членами этих рядов, т. наз. низшими порядками В. т.

В квантовохим. задачах возмущениями считаются воздействия внеш. полей, влияние заместителей, электронно-колебат. взаимод. и др. Теорию применяют в осн. для решения след. задач.

1. Найти изменение волновых ф-ций φ_k и отвечающих им энергий E_k стационарных состояний невозмущенной системы, удовлетворяющих ур-нию Шрёдингера $H_0\varphi_k = E_k\varphi_k$, под действием возмущения (задача о сдвиге уровней). Решение этой задачи применяют для анализа межмолекулярных взаимод., в теориях кристаллич. поля и поля лигандов, для изучения изменения молекулярных орбиталей при изменении строения молекул.

2. В момент времени t_0 возмущение отсутствует, система находится в состоянии с волновой ф-цией ψ_0. Требуется описать поведение системы при наличии возмущения в момент времени $t > t_0$ (задача об эволюции). Знание решения этой задачи требуется при анализе взаимод. молекул с излучением, при изучении динамики элементарного акта хим. р-ций; оно используется в теории дифракц. методов исследования строения молекул.

3. В момент времени t_0 молекулярная система находится в стационарном невозмущенном состоянии с волновой ф-цией φ_i и подвергается внеш. воздействию. Требуется определить вероятность найти систему в другом стационарном состоянии с волновой ф-цией φ_n после прекращения воздействия в момент времени $t > t_0$ (задача о вероятности перехода). Эта задача – частный случай задачи об эволюции, однако ее выделяют особо, поскольку оиа играет важную роль в изучении динамики элементарного акта хим. р-ции и в теории молекулярных спектров. В частности, решение этой задачи приводит к правилам отбора для квантовых переходов.

Различают стационарную и нестационарную (или временную) В. т. в зависимости от того, стационарное или нестационарное ур-ние Шрёдингера решается. Задачу о сдвиге уровней решают в рамках стационарной В. т. Стационарные волновые ф-ции $\tilde{\varphi}_k$ и отвечающие им энергии $\tilde{E}_k$ возмущенной системы выражаются в первом порядке В. т. ф-лами:

$$\tilde{E}_k = E_k + V_{kk},\ \tilde{\varphi}_k = \varphi_k + \sum_{i(\neq k)} \frac{V_{ik}}{E_k - E_i}\varphi_i,$$

где V_{ik} – матричные элементы оператора возмущения. Поправка 2-го порядка для энергии E_k имеет вид:

$$\sum_{i(\neq k)} V_{ik} V_{ki}/(E_k - E_i).$$

Приведенные выражения наз. ф-лами Рэлея – Шрёдингера. Оии справедливы для невырожденного состояния невозмущенной системы с энергией E_k. Если же имеется вырождение энергетич. уровней, ф-лы усложняются. Напр., при $E_1 = E_2 = \ldots = E_m$ поправки 1-го порядка к E_k находят как собств. значения матрицы с элементами V_{kn} $(k, n \leqslant m)$. Поэтому в общем случае вырождение по энергии под действием возмущения снимается; исключение – случай, когда возмущение одинаково действует на все вырожденные состояния, что, однако, встречается очень редко.

Задача об эволюции решается в рамках нестационарной В. т. Волновую ф-цию возмущенной системы записывают в виде:

$$\psi(t) = \sum_k c_k(t)\,\varphi_k\, e^{-iE_k t/\hbar},$$

где $\hbar$ – постоянная Планка, i – мнимая единица, $c_k(t)$ – зависящий от времени коэф., значение к-рого c_k^0 в момент времени t_0 определено условием $\psi(t) = \psi_0$. В 1-м порядке В. т. c_k выражаются ф-лой:

$$c_k(t) = c_k^0 - \frac{i}{\hbar}\sum_n c_n^0 \int_{t_0}^{t} V_{kn}\, e^{i(E_k - E_n)t/\hbar}\, dt.$$

Эта ф-ла, полученная впервые П. Дираком и М. Борном, является также решением задачи о вероятности p_{in} перехода из состояния с волновой ф-цией φ_i в состояние с волновой ф-цией φ_n, т. к. в этом случае $c_i^0 = 1$ и $c_k^0 = 0$ при $k \neq i$, а $p_{in} \sim |c_n(t)|^2$.

При достаточно медленном (т. наз. адиабатическом) нарастании возмущения во времени стационарные состояния невозмущенной системы переходят в стационарные состояния возмущенной системы после окончания действия возмущения. Во всех случаях применение В. т. предполагает малость возмущения по сравнению с разностями энергетич. уровней невозмущенной системы.

Приведенные выше ф-лы справедливы для состояний дискретиого спектра; в случае непрерывного спектра ф-лы модифицируются. Напр., число переходов p_{if} в единицу времени из состояния дискретного спектра с волновой ф-цией φ_i и энергией E_i в состояние непрерывного спектра с волновой ф-цией φ_f и тем же значением энергии определяется т. наз. золотым правилом Ферми:

$$p_{if} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{if}|^2\,\rho(E_i),$$

где $\rho(E_i)$ – плотность состояний, т. е. их число, приходящееся на единичный интервал энергии вблизи значения E_i в непрерывном спектре.

Для получения надежных результатов с помощью В. т. важен физически обоснованный выбор невозмущенной системы и возмущения. В. т. применяют также в физике твердого тела, статистич. термодинамике (напр., для учета эффектов неидеальности) и др.

Лит.: Ландау Л. Д., Лившиц Е. М., Квантовая механика. Нерелятивистская теория, 3 изд., М., 1974 (Теоретическая физика, т. 3); Мессиа А., Квантовая механика, т. 2, пер. с франц., М., 1979, с. 181–253. *В. И. Пупышев.*

ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ, см. *Квантовая механика.*

ВОЛОКНА ПРИРОДНЫЕ (натуральные текстильные волокна), образующиеся в прир. условиях прочные и гибкие тела малых поперечных размеров и ограниченной длины, пригодные для изготовления пряжи или непосредственно текстильных изделий (напр., нетканых). Одиночные волокна (В.), не делящиеся в продольном иаправлении без разрушения, наз. элементарными (В. большой длины – элементарными нитями); неск. В., продольио скрепленных (напр., склеенных) между собой, наз. техническими. По происхождению, к-рое определяет и хим. состав В., различают В. растительного, животного и минер. происхождения (см. табл.).

Волокна растительного происхождения формируются на пов-сти семян (хлопок), в стеблях растений (тонкие стеблевые В. – лен, рами; грубые – джут, пенька из конопли, кенаф и др.) и в листьях [жесткие листовые В., напр. манильская пенька (абака), сизаль]. Общее название стеблевых и листовых В. – лубяные. Растит. В. представляют собой одиночные клетки с каналом в центр. части. При их формироваиии образуется сначала наружный слой (первичная стенка), внутри к-рого постепенно откладываются неск. десятков слоев синтезирующейся целлюлозы (вторичная стенка). Такая структура В. определяет особенности их св-в – относительно высокую прочность, небольшое удлинение, значительную влагоемкость, а также хорошую накрашиваемость, обусловленную большой пористостью (30% и более).

Важнейшее текстильное В. – хлопок. Семена хлопчатника, опушенные волокном, наз. хлопком-сырцом. При его первичной обработке от семян последовательно отрывают хлопок-волокно (длина > 20 мм), более короткие волокна (пух, или линт) и подпушек (делинт, длина до 5 мм). Состав хлопка-волокна (% по массе): целлюлоза до 96, пентозаны 1,5–2,0, жиры и воски 1, азотсодержащие и белковые в-ва

СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ВОЛОКОН

Волокно	Осн в во	Длина, мм	Линейная плотн текс	Прочность, МПа	Относит удлине ние, %
Хлопок	Целлюлоза	25–45	0 1–0 2	250–450	6–9
Лен (техн волокно)	То же	(2–3) 10^2	4 0–10 0	500–600	2 3
Пенька (техн волокно)	То же	(6–8) 10^2	10 0–35 0	400–700	1 2
Шерсть тонкая	Кератин	50–80	0 3–1 0	200–250	30–50
грубая	Кератин	50–200	1,2–3 0	150–200	25–35
Шелк (кокон ная нить)	Фиброин	(7 9) 10^5	0 3–0 4	400–450	15–20
Асбест	Силикат магния	10–20	0 4–0 5	500–800	1–2

0,3, зола 0,2–0,4 Пряжу из этого В применяют (иногда в смеси с др природными или хим волокнами) для выработки тканей бытового и техн назначения, трикотажа (преим бельевого и чулочного), гардинно-тюлевых изделий, веревок, канатов, швейных ниток и др Непосредственно из хлопка-волокна изготовляют нетканые и ватные изделия Хлопок низших сортов, пух и подпушек применяют для получения эфиров целлюлозы Осн хлопководч страны – СССР (ок 25% мирового сбора), КНР, США, Индия, Пакистан, Турция, Египет

Лубяные В выделяют из растений гл обр в виде техн волокон Среди тонкостебельных В наиб важен лен (содержит ок 80% целлюлозы, до 8% пентозанов, более 5% лигнина), среди грубостебельных В осн значение имеют джут (ок 70% целлюлозы, до 30% пентозанов и лигнина) и пенька Из льняной пряжи изготовляют бельевые, платьевые и др ткани, парусину, брезент, пожарные рукава, шнуры, из т наз оческовой пряжи (получаемой из отходов первичной обработки льна) – мешочные ткани, холсты, низкокачеств парусину и брезент Льняное В часто применяют в смеси с химическими, напр полиэфирными, или хлопком Льноводство развито в СССР (сев -зап области РСФСР, зап часть УССР, БССР, республики Прибалтики), в ряде стран Центр и Сев Европы

Грубостебельные В перерабатывают в толстую пряжу для мешочных и тарных тканей, а также для канатов, веревок, шпагатов Осн страны-производители джута – Индия, Бангладеш, Пакистан, Индонезия, КНР Коноплеводство развито в СССР (европ часть РСФСР, УССР, республики Ср Азии), мн странах Зап Европы, Индии, Пакистане и др Листовые лубяные В, используемые в канатном произ-ве, для плетения циновок и др, выделяют из тропич растений, произрастающих в странах Африки, Центр Америки, в Индонезии, на Филиппинах и др Эти В с успехом заменяются синтетическими

К волокнам животного происхождения относятся шерсть и шелк Шерсть – В волосяного покрова овец (почти 97% общего объема произ-ва шерсти), коз, верблюдов и др животных В шерсти встречаются В след видов 1) пух – наиб тонкое и упругое В с внутренним («корковым») слоем, слагающимся из веретенообразных клеток, и наружным чешуйчатым слоем, 2) ость – более толстое В, имеющее также сердцевинный рыхлый слой, к-рый состоит из редко расположенных пластин, перпендикулярных к оси В , 3) переходный волос, в к-ром сердцевинный слой расположен по длине В прерывисто (занимает по толщине промежут положение между пухом и остью), 4) «мертвый» волос – грубое, очень толстое, жесткое и ломкое В с сильно развитым сердцевинным слоем Овечью шерсть, состоящую из В первого или второго вида, наз однородной, состоящую из В всех видов – неоднородной

Шерстяное В характеризуется невысокой прочностью, большой эластичностью и гигроскопичностью, малой теплопроводностью Перерабатывают его (в чистом виде или в смеси с хим волокнами) в пряжу, из к-рой изготовляют ткани, трикотаж, а также фильтры, прокладки и др Способность шерсти к свойлачиванию используют для выработки войлоков, валяной обуви, фетра Осн овцеводческие страны – Австралия, СССР (Сев Кавказ, Зап Сибирь, Поволжье, республики Ср Азии), Новая Зеландия, Аргентина, США, ЮАР

Шелк – продукт выделения шелкоотделительных желез насекомых, из к-рых основное пром значение имеет тутовый шелкопряд Гусеница шелкопряда выпускает нить, состоящую из двух элементарных фиброиновых нитей толщиной ок 15 мкм каждая, склеенных др белковым в-вом – серицином Укладывая нить вокруг себя, гусеница формирует плотную многослойную оболочку (кокон) При размотке коконов соединяют обычно 5–10 элементарных нитей, получая шелк-сырец Образующиеся при этом отходы разрывают на короткие отрезки и перерабатывают в пряжу Шелк обладает высокой прочностью, эластичностью, большим влагопоглощением, приятным матовым блеском, легкой накрашиваемостью Из шелковых нитей вырабатывают платьевые (креповые и др), декоративные и галстучные ткани, атласы, вышивальные нитки, из пряжи – разные полотна и др

К волокнам минерального происхождения относятся асбесты (наиб широко используют хризотил-асбест), расщепляя к-рые получают техн В Перерабатывают их (обычно в смеси с 15–20% хлопка или хим волокон) в пряжу, из к-рой изготовляют огнезащитные и химически стойкие ткани, фильтры и др Непрядомое короткое асбестовое В используют в произ-ве композитов (асбопластиков), картонов и др

Объем мирового произ-ва природных В в 1980 составил (млн т/год) хлопок – 14,1, лен – 0,6, джут – 3,0, прочие грубостебельные и жесткие – 1,0, шерсть (мытая) – 1,6, шелк-сырец – 0,05

Лит Кукин Г Н Соловьев А Н, Текстильное материаловедение, ч 1 – Исходные текстильные материалы М (1985) «Textile Organon» 1981, v 52, № 6 p 115

Г Н Кукин

ВОЛОКНА ХИМИЧЕСКИЕ, формуют из орг полимеров Различают искусственные волокна, к-рые получают из прир полимеров, гл обр целлюлозы и ее эфиров (напр, *вискозные волокна, ацетатные волокна*), и синтетические волокна, получаемые из синтетич полимеров (напр, *полиамидные волокна полиакрилонитрильные волокна*) К химическим иногда относят также волокна из неорг в-в, напр *стеклянное волокно*, борное волокно (см *Бор*)

В пром-сти В х вырабатывают в виде 1) штапельных (резаных) волокон дл 35–120 мм, 2) жгутов и жгутиков (линейная плотность соотв 30–80 и 2–10 г/м), 3) комплексных нитей (состоят из многих тонких элементарных нитей, в зависимости от линейной плотности и мех св-в подразделяются на текстильные и технические), 4) мононитей (диам 0,03–1,5 мм) Свойства В х и нитей приведены в таблицах 1–4

Важные преимущества В х перед *волокнами природными* – широкая сырьевая база, высокая рентабельность произ-ва и его независимость от климатич условий Многие В х обладают также лучшими мех св-вами (прочностью, эластичностью, износостойкостью) и меньшей сминаемостью Недостаток нек-рых В х, напр полиакрилонитрильных, полиэфирных, – низкая гигроскопичность

В 60–70-е гг созданы В х из полимеров со специфич свами, напр *термостойкие волокна* (из ароматич полиамидов, полиимидов и др), выдерживающие длит эксплуатацию при 200–300 °С, *углеродные волокна*, получаемые карбонизацией В х и обладающие высокой жаростойкостью (в бескислородных условиях до 2000 °С, в кислородсодержащих средах до 350–400 °С), *фторволокна* (из фторсодержащих карбоцепных полимеров), устойчивые в агрессивных средах, физиологически безвредные, обладающие хорошими антифрикц и электроизоляц св-вами Нек-рые из этих волокон характеризуются также более высокими, чем обычные В х, прочностью, модулем, большей растяжимостью и др (табл 4)

Табл. 1.–СВОЙСТВА ШТАПЕЛЬНЫХ ВОЛОКОН ПРИ 20°С И ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА 65%

Волокно	Плотн., г/см³	Линейная плотность, текс	Относит. прочность, сН/текс	Сохранение прочностн в петле, %	Относит. удлинение при разрыве, %	Модуль деформацнн растяжения, ГПа	Число двойных нзгибов до разрушения (нагрузка 100 МПа), тыс.
			Синтетические волокна				
Полипропиленовое	0,91–0,92	0,3–0,6	30–45	85–95	60–90	2–4	—
Поливинилхлоридное	1,38–1,4	0,2–0,6	25–35	60–80	25–40	3–4	30–200
Поливинилхлоридное хлорирование	1,46–1,47	0,2–0,5	14–16,5	40–60	40–45	—	3–3,5
Поливинилспиртовое							
обычное	1,27–1,28	0,17–0,67	30–40	40–55	20–27	3–5	200–1200
упрочненное	1,28–1,29	0,11–0,22	50–65	—	15–20	5–10	200–1000
Полиакрилонитрильное	1,17–1,18	0,33–0,8	20–30	30–55	30–45	3–4,5	15–65
Поликапроамидное	0,13–1,14	0,17–1,1	30–45	85–95	40–100	2–3,5	800–1500
Полиэтилентерефталатное	1,38–1,39	0,17–0,72	36–48	80–90	30–55	3,5–8	20–30
			Искусственные волокна				
Гидратцеллюлозное							
вискозное обычное	1,50–1,56	0,17–0,56	16–25	35–40	19–26	3–5 (0,3–0,55)*	7–16
медноаммиачное	1,50–1,56	0,33–1,3	11–14	—	17–35	—	1,5–4
полинозное	1,50–1,56	0,13–0,17	36–40	15–24	8–13	6–6,5 (2–2,5)	4,5–15
высокомодульное в мокром состоянии	1,50–1,56	0,13–0,17	31–40	20–30	16–20	0,8–1,8	15–25
Триацетатное (высокомодульное)	1,28–1,3	0,33–0,67	11–13	40–50	20–28	—	1,2–1,7

* В мокром состоянии.

Табл. 2.–СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИХ НИТЕЙ ПРИ 20°С И ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА 65%

Нить	Плотн., г/см³	Линейная плотность, текс	Число элементарных нитей	Относит. прочность, сН/текс	Относит. удлинение прн разрыве, %	Модуль деформацнн растяжения, ГПа	Число двойных изгибов до разрушения (нагрузка 50 МПа), тыс.
Полипропиленовая техническая	0,92	6,7–29	—	40–50	20–30	—	—
Поливинилхлоридная хлорированная текстильная	1,46–1,47	16,5–50	—	14–16,5	20–27	3,5–4,5	0,8–1,5
Поливинилспиртовая техническая высокопрочная	1,31–1,32	29–160	—	60–80	6–12	10–25	20–35
Полиакрилонитрильная техническая	1,17–1,18	13–33,3	—	45–60	11–17	4,5–6	20–30
Поликапроамидная							
текстильная	1,13–1,15	1,67–33	3–25	40–55	24–40	2,5–4	25–30
техническая	1,13–1,15	29–187	40–280	60–80	15–20	3–5	25–30
Полигексаметиленадипинамидная техническая	1,14–1,15	29–93,5	80–140	65–80	14–17	3,5–5,5	27–35
Полиэтилентерефталатная							
текстильная	1,38–1,39	1,67–27,7	3–35	40–50	20–30	9–12	9–12
техническая	1,38–1,39	29–187	32–192	58–72	8–12	12–16	7–14
Вискозная							
центрифугальная	1,51–1,52	8,4–29	15–65	14–16	18–24	3–5	0,15–0,45
текстильная непрерывная	1,51–1,52	11–16,6	24–40	14–16	13–17	4,2–5,3	—
техническая	1,51–1,52	184–274	—	34–45	10–15	6,5–10	1,6–2,2
Медноаммиачная текстильная	1,51–1,52	5–13	—	15–18	10–17	—	—
Ацетатная текстильная	1,31–1,32	6,7–22,2	14–38	10–14	21–30	3–4,5	0,01–0,015
Триацетатная текстильная	1,31–1,32	—	15–38	10–14	21–30	3–4	0,01–0,015

Формование волокон и их структура. К волокнообразующим полимерам предъявляют след. осн. требования: мол. м. в пределах 15 000–150 000 (верх. предел лимитируется вязкостью р-ров или расплавов, из к-рых м. б. получено волокно, нижний – необходимыми мех. св-вами волокна); сравнительно узкое ММР; способность плавиться без разложения или растворяться в доступных, легко регенерируемых р-рителях.

В. х. формуют из расплавов (η 50–500 Па·с) или р-ров (коиц. 5–30%, η 3–80 Па·с), отфильтрованных от примесей и дегазированиых. Расплав или р-р продавливают через отверстия фильеры (диаметр отверстий 50–500 мкм) в среду, в к-рой струйки полимера затвердевают, превращаясь в волокна.

При формовании из расплава затвердевание струек происходит вследствие их охлаждеиия воздухом ниже т-ры плавления полимера. Этот способ используют в тех случаях, когда полимер плавится без заметного разложения, напр. в произ-ве волокои из полиолефинов, полиэфиров, алифатич. полиамидов.

Формование из раствора применяют при получении В. х. из полимеров, т-ра плавления к-рых лежит выше т-ры их разложения или близка к ней. Волокно образуется в результате испарения летучего р-рителя («сухой» способ формоваиия) или осаждения полимера в осадительной ванне («мокрый» способ), иногда после прохождеиия струек р-ра через воздушную прослойку («сухо-мокрый» способ). Сухим способом формуют, напр., ацетатные и полиакрилонитрильные волокна, мокрым – вискозные, полиакрилонитрильные, поливинилхлоридные и др., сухо-мокрым – волокна из термостойких полимеров. Наиб. производителеи (скорость 500–1500 м/мин, иногда до 7000 м/мин), прост и экологически безопасеи способ формования из расплава, наим. производителен (скорость 5–100 м/мин) и иаиб. сложен мокрый способ формования из р-ра, требующий регенерации реагентов и очистки выбросов. Скорость формования по сухому способу 300–800 м/мин.

Сформованные В. х. подвергают ориентационному вытягиванию в 3–10 раз и термообработке (релаксации) с целью повышения их прочности, а также уменьшения деформи-

Табл. 3.–СОРБЦИЯ ВОДЯНЫХ ПАРОВ ХИМИЧЕСКИМИ ВОЛОКНАМИ (НИТЯМИ), ИХ НАБУХАНИЕ И СВОЙСТВА В МОКРОМ СОСТОЯНИИ ПРИ 20°С

Волокно	Сорбция водяных паров (% по массе) при относит. влажности воздуха		Набухание в воде, % по массе	Изменение св-в в мокром состоянии, % к исходному значению показателя	
	65%	95%		прочность	относит. удлинение
Полипропиленовое	0	0	0	100	100
Поливинилхлоридное	0,1	0,2–0,3	0,3–0,5	~ 100	~ 100
Поливинилспиртовое*	2,5–5	9–12	15–25	75–95	105–115
Полиакрилонитрильное	0,8–1,5	1,5–3,5	3–6	92–95	100–105
Поликапроамидное	4–5	7–8,4	10–13	85–90	105–110
Полигексаметиленадипинамидное	3,5–4	6–7	8–11	85–90	105–110
Полиэтилентерефталатное	0,3–0,4	0,7–0,9	3–5	~ 100	~ 100
Гидратцеллюлозное**	11–14	27–33	55–130	50–80	110–150
Ацетатное	5–7	10–14	20–25	55–70	120–130
Триацетатное	3–5	9–12	12–18	70–75	110–120

* Волокна разл. видов. ** Вискозное и медноаммиачное волокна разл. видов.

Табл. 4.–ХАРАКТЕРИСТИКА НИТЕЙ И ВОЛОКОН СО СПЕЦИФИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ПРИ 20°С И ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА 65%

Вид нити или волокна	Плотн., г/см³	Относит. прочность, сН/текс	Сохранение прочности в мокром состоянии, % к исходному значению	Относит. удлинение, %	Модуль деформации растяжения, ГПа	Влагопоглощение, %
Нити						
Поли-*п*-фенилентерефталамидная и сополиамидная (терлон, внивлон, кевлар и др.)	1,43–1,45	240–300	90–98	2,5–5	60–150	—
Поли-*м*-фенилленизофталамидная (фенилон, иомекс)	1,37–1,38	45–50*	—	15–20	—	—
Полидифенилоксидпиромеллитимидная (арнмид)	1,41–1,42	40–60*	—	8–10	9–19	1–1,5
Поли-*п*, *м*-фенилениоксадиазольная (оксалон)	1,43–1,44	45–60*	75–95	4–7	30–35	2–2,5
Полиуретановая высокоэластичная	1,2–1,3	5–10	95–100	600–800	0,01–0,025	0,8–1,2
Политетрафторэтиленовая (полифен)	2,18–2,20	10–20	100	16–30	2–3,3	0
Волокно углеродное						
Высокопрочное	1,7–1,8	2,5–4**	100	0,5–1,1	200–300	0,1
Высокомодульное	1,6–2,0	1,4–2,5**	100	0,4–0,6	300–500	0,1
Низко- и среднемодульное	1,4–1,7	0,6–2,3	—	0,8–2,5	30–180	0,1

* Сохранение прочности при 300°С составляет 45–65% от ее исходного значения (после прогрева при этой т-ре в течение 100 ч – 50–80%). ** В ГПа.

руемости и усадки в условиях эксплуатации. Оптим. т-ра этих операций лежит вблизи т-ры макс. скорости кристаллизации полимера, их продолжительность определяется скоростями релаксационных процессов и кристаллизации.

Заключит. операции получения В. х. или нитей включают их промывку, сушку, обработку замасливателями, антистатиками и др. *текстильно-вспомогательными веществами.* В число заключит. операций входит иногда и хим. модифицирование В. х., напр.: ацеталирование поливинилспиртовых волокон формальдегидом для придания им водостойкости; прививка на волокна (особенно из полимеров, макромолекулы к-рых содержат реакционноспособные боковые группы) разл. мономеров с целью гидрофилизации В. х. или, наоборот, их гидрофобизации и повышения устойчивости в агрессивных средах. См. также *Формование химических волокон.*

При получении В. х. из нерастворимых полимеров (напр., из ароматич. полиимидов) для формования используют их растворимые аналоги, к-рые на завершающих стадиях процесса подвергают полимераналогичным превращениям (циклизации). К новым методам получения В. х. относятся, напр., фибриллирование (расщепление) одноосно ориентированных пленок, гл. обр. полиолефиновых, а также формование из дисперсий полимеров.

Большинство В. х. имеет фибриллярную аморфно-кристаллич. структуру со степенью кристалличности 50–95% и углом среднемолекулярной разориентации 25–10°. В формировании мех., термич., сорбционных и др. св-в волокон важную роль играет строение аморфных областей полимера (число «проходных» макромолекул, их ориентация, разнодлинность). Существ. значение имеет также микроструктура волокон (наличие пор, трещин, характер пов-сти), от к-рой зависят их переработка и эксплуатац. св-ва текстильных изделий.

Применение. Перспективы производства. Штапельные волокна и жгуты, перерабатываемые как в чистом виде, так и в смеси с другими хим. или прир. волокнами, предназначены гл. обр. для выработки тканей, трикотажа, нетканых материалов. Жгутики, как правило окрашенные и текстурированные (см. *Текстурированные нити*), применяются в произ-ве ковровых изделий и искусств. меха. Из текстильных комплексных нитей вырабатывают преим. ткани, трикотаж, чулочно-носочные изделия. Техн. комплексные нити используют в произ-ве изделий, эксплуатируемых при больших нагрузках (шины, РТИ, канаты и др.); мононити – в произ-ве рыболовных снастей, сеток, сит; фибриллированные нити – как основу ковров, тарных тканей и др. Волокна со специфич. св-вами служат армирующими наполнителями композитов, материалами для изготовления спецодежды, тепло- и электроизоляции, фильтров, изделий мед. назначения и др.

Произ-во В. х., особенно синтетических, развивается быстрыми темпами (табл. 5).

Табл. 5.–ДИНАМИКА МИРОВОГО ПРОИЗ-ВА ХИМИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ВОЛОКОН (млн. т)

Вид волокон	1960	1980	Прогноз	
			1990	2000
Химические	3,4*	14,8**	24–26	29–61
Природные	12,2	20,4	16–18	14–20

* В т. ч. 0,7 млн. т синтетических. ** В т. ч. 11,6 млн. т синтетических.

Историческая справка. Первое искусств. волокно было получено из нитрата целлюлозы (его пром. произ-во было организовано во Франции в 1891). В 1896 в Германии было создано произ-во гидратцеллюлозных медноаммиачных волокон, в 1905 в Великобритании – вискозных. К 1918–20 относится разработка способа произ-ва ацетатных волокон. Первое синтетич. волокно – поливинилхлоридное – было выпущено в 1932 в Германии, в 1940 там же было организовано произ-во поликапроамидного волокна. В 50–60-е гг.

в разных странах было освоено пром. произ-во полиакрилонитрильных, полиолефиновых, полиэфирных и др. синтетич. волокон. Начало многотоннажного произ-ва В. х. в СССР отиосится к 1930, когда в Ленинграде была пущена фабрика вискозных волокон. Пром. произ-во первого отечеств. синтетич. волокна (капрон) было организовано в кон. 40-х гг.

Лит.: Роговин З. А., Осиовы химии и технологии химических волокон, 4 изд., т. 1–2, М., 1974; Перепелкин К. Е., Физико-химические основы процессов формования химических волокон, М., 1978; Технология производства химических волокон, 3 изд., М., 1980; Химические волокна, под ред. З. А. Роговина, К. Е. Перепелкина и др., т. 1–10, М., 1972–84; Перепелкин К. Е., Структура и свойства волокон, М., 1985. *К. Е. Перепелкин.*

ВОЛОКНИ́ТЫ, *пресс-материалы, состоящие из коротких* волокон (наполнителя), пропитанных полимерным связующим. В состав В. может входить также порошкообразный наполнитель, напр. тальк.

В зависимости от природы наполнителя различают: собственно волокниты, наполнителем для к-рых служит целлюлозное, гл. обр. хлопковое, волокно; асбоволокниты (наполнитель – асбестовое волокно; см. *Асбопластики*); стекловолокниты (наполнитель – стекловолокно); органоволокниты (наполнитель – синтетич. волокно); углеродоволокниты (наполнитель – углеродное волокно). В кач-ве связующего для В. применяют чаще всего феноло-формальд., анилино-феноло-формальд. и эпоксидные смолы, кремнийорг. полимеры. Содержание связующего 30–45% по массе.

В. представляют собой рыхлую массу из пропитанных отрезков нитей (т. наз. путанка) или сыпучий материал в виде гранул. Технол. схема получения первых включает пропитку волокон дл. 40–70 мм связующим в лопастных смесителях, сушку и распушение; гранулиров. материал готовят пропиткой прядей из нитей или жгутов на спец. оборудовании, к-рые затем сушат и разрезают на гранулы диам. 0,5–8 мм и дл. 5–6, 10, 20 или 30 мм.

В. в виде рыхлой массы перерабатывают в изделия прямым прессованием под давл. 5–50 МПа, в виде гранул – прямым и литьевым прессованием под давл. 20–200 МПа; т-ра переработки 130–200 °С в зависимости от типа связующего.

Св-ва материалов из В. зависят от природы и длины волокна, типа и содержания связующего, метода и режимов переработки (см. табл.). Изделия из В. устойчивы к действию воды и орг. р-рителей, минер. масел, бензина. Стекловолокниты на основе модифицированной феноло-формальд. смолы работоспособны от −196 до 200 °С, на основе кремнийорг. связующего – до 400 °С. Вследствие электропроводности углеродных волокон углеродоволокниты не являются диэлектриками.

СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ИЗ ВОЛОКНИТОВ

Показатель	Волокниты	Стекловолокниты		Углеродоволокниты
		рыхлая масса	гранулы	
Плотн., г/см³	1,25–1,45	1,70–1,90	1,70–1,90	1,35–1,45
$\sigma_{изг}$, МПа	40–90	120–200	150–300	250–350
$\sigma_{сж}$, МПа	120–200	130–200	130–200	100–200
tg δ при 10^6 Гц	—	0,04–0,05	0,02–0,05	—
ε при 10^6 Гц	—	7,0–8,0	6,0–8,0	—
ρ_v, Ом·см	10^9–10^{12}	10^{12}–10^{13}	10^{12}–10^{14}	—

Волокниты применяют в произ-ве корпусов и крышек приборов, втулок, шестерен и др.; стекловолокниты – как конструкционный, радио- и электротехн. материал для изготовления мелких и средних по размерам деталей. Органо- и углеродоволокниты еще не получили широкого распространения.

Лит.: Пластики конструкционного назначения (реактопласты), под ред. Е. Б. Тростянской, М., 1974. *В. Н. Тюкаев.*

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИ́Я, совокупность электрохим. методов исследования и анализа, основанных на изучении зависимости силы тока в электролитич. ячейке от потенциала погруженного в анализируемый р-р индикаторного микроэлектрода, на к-ром реагирует исследуемое электрохимически активное (электроактивное) в-во. В ячейку помещают помимо индикаторного вспомогат. электрод со значительно большей пов-стью, чтобы при прохождении тока его потенциал практически не менялся (неполяризующийся электрод). Разность потенциалов индикаторного и вспомогат. электродов E описывается ур-нием $E = U - IR$, где U – поляризующее напряжение, R – сопротивление р-ра. В анализируемый р-р вводят в большой концентрации индифферентный электролит (фон), чтобы, во-первых, уменьшить величину R и, во-вторых, исключить миграционный ток, вызываемый действием электрич. поля на электроактивные в-ва (устар. – деполяризаторы). При низких концентрациях этих в-в омическое падение напряжения IR в р-ре очень мало. Для полной компенсации омического падения напряжения применяют потенциостатирование и трехэлектродные ячейки, содержащие дополнительно электрод сравнения. В этих условиях $E \approx U$.

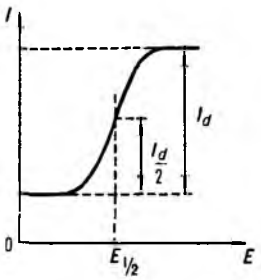
В кач-ве индикаторных микроэлектродов используют стационарные и вращающиеся – из металла (ртуть, серебро, золото, платина), углеродных материалов (напр., графит), а также капающие электроды (из ртути, амальгам, галлия). Последние представляют собой капилляры, из к-рых по каплям вытекает жидкий металл. В. с использованием капающих электродов, потенциал к-рых меняется медленно и линейно, наз. *полярографией* (метод предложен Я. Гейровским в 1922). Электродами сравнения служат обычно электроды второго рода, напр. каломельный или хлоросеребряный (см. *Электроды сравнения*). Кривые зависимости $I = f(E)$ или $I = f(U)$ (вольтамперограммы) регистрируют спец. приборами – полярографами разных конструкций.

Вольтамперограммы, полученные с помощью вращающегося или капающего электрода при монотонном изменении (линейной развертке) напряжения, имеют вид, схематически представленный на рисунке. Участок увеличения тока наз. волной. Волны м. б. анодными, если электроактивное в-во окисляется, или катодными, если оно восстанавливается. Когда в р-ре присутствуют окисленная (Ox) и восстановленная (Red) формы в-ва, достаточно быстро (обратимо) реагирующие на микроэлектроде, на вольтамперограмме наблюдается непрерывная катодно-анодная волна, пересекающая ось абсцисс при потенциале, соответствующем окислит.-восстановит. потенциалу системы Ox/Red в данной среде. Если электрохим. р-ция на микроэлектроде медленная (необратимая), на вольтамперограмме наблюдаются анодная волна окисления восстановленной формы в-ва и катодная волна восстановления окисленной формы (при более отрицат. потенциале). Образование площадки предельного тока на вольтамперограмме связано либо с ограниченной скоростью массопереноса электроактивного в-ва к пов-сти электрода путем конвективной диффузии (предельный диффузионный ток, I_d), либо с ограниченной скоростью образования электроактивного в-ва из определяемого компонента в р-ре. Такой ток наз. предельным кинетическим, а его сила пропорциональна концентрации этого компонента.

Форма волны для обратимой электрохим. р-ции описывается ур-нием:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_d - I},$$

где R – газовая постояниая, T – абс. т-ра, $E_{1/2}$ – потенциал полуволны, т. е. потенциал, соответствующий половине высоты волны ($I_d/2$; см. рис.). Значение $E_{1/2}$ характерно для данного электроактивного в-ва и используется для его идентификации. Когда электрохим. р-ции предшествует адсорбция определяемого в-ва на пов-сти электрода, на вольтамперограммах наблюдаются не волны, а пики, что связано с экстремальной зависимостью адсорбции от потенциала электрода. На вольтамперограммах, зарегистрированных при линейном изменении (развертке) потенциала со стационарным электродом или на одной капле капающего электрода (устар. – осциллографич. полярограмме),



Вольтамперограмма, получаемая с помощью вращающегося дискового электрода

также наблюдаются пики, нисходящая ветвь к-рых определяется обеднением приэлектродного слоя р-ра электроактивным в-вом. Высота пика при этом пропорциональна концентрации электроактивного в-ва.

В полярографии предельный диффузионный ток (в мкА), усредненный по времени жизни капли, описывается ур-нием Ильковича:

$$I_d = 607nCD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6},$$

где n – число электронов, участвующих в электрохим. р-ции, C – концентрация электроактивного в-ва (мМ), D – его коэф. диффузии ($см^2/с$), τ – время жизни ртутной капли (с), m – скорость вытекания ртути (мг/с).

В В. с вращающимся дисковым электродом предельный диффузионный ток рассчитывают по ур-нию:

$$I_d = 0{,}62FnCD^{2/3}S\omega^{1/2}\nu^{-1/6},$$

где S – площадь пов-сти электрода ($см^2$), ω – круговая частота вращения электрода (рад/с), ν – кинематич. вязкость р-ра ($см^2/с$), F – число Фарадея (Кл/моль).

Циклич. В. (В. с относительно быстрой треугольной разверткой потенциала) позволяет изучать кинетику и механизм электродных процессов путем наблюдения на экране осциллографич. трубки с послесвечением одновременно вольтамперограмм с аиодной и катодной разверткой потенциала, отражающих, в частности, и электрохим. р-ции продуктов электролиза.

Ниж. граница определяемых концентраций $C_н$ в методах В. с линейной разверткой потенциала составляет 10^{-5}–10^{-6} М. Для ее снижеиия до 10^{-7}–10^{-8} М используют усовершенствованные инструментальные варианты – переменно-токовую и дифференциальную импульсную В.

В первом из этих вариантов на постоянную составляющую напряжения поляризации налагают перемениую составляющую небольшой амплитуды синусоидальной, прямоугольной (квадратноволиовая В.), трапециевидной или треугольной формы с частотой обычно в иитервале 20–225 Гц. Во втором варианте на постоянную составляющую напряжения поляризации налагают импульсы напряжеиия одинаковой величины (2–100 мВ) длительностью 4–80 мс с частотой, равной частоте капания ртутного капающего электрода, или с частотой 0,3–1,0 Гц при использовании стационарных электродов. В обоих вариантах регистрируют зависимость от U или E переменной составляющей тока с фазовой или временной селекцией. Вольтамперограммы при этом имеют вид первой производной обычной вольтамперометрич. волны. Высота пика на них пропорциональна концентрации электроактивного в-ва, а потенциал пика служит для идентификации этого в-ва по справочным данным.

Пики разл. электроактивных в-в, как правило, лучше разрешаются, чем соответствующие вольтамперометрич. волны, причем высота пика в случае необратимой электрохим. р-ции в 5–20 раз меньше высоты пика в случае обратимой р-ции, что также обусловливает повыш. разрешающую способность этих вариантов В. Напр., необратимо восстанавливающийся кислород практически не мешает определению мн. электроактивных в-в методом переменно-токовой В. Пики на переменно-токовых вольтамперограммах отражают не только электрохим. р-ции электроактивных в-в, но и процессы адсорбции – десорбции неэлектроактивных в-в на пов-сти электрода (пики нефарадеевского адмиттанса, устар.– тенсамметрич. пики).

Для всех вариантов В. используют способ снижения $C_н$, основанный на предварительном электрохим., адсорбц. или хим. накоплении определяемого компонента р-ра на пов-сти или в объеме стационарного микроэлектрода, с последующей регистрацией вольтамперограммы, отражающей электрохим. р-цию продукта накопления. Эту разновидность В. наз. инверсионной (устар. название инверсионной В. с накоплением на стационарном ртутном микроэлектроде – амальгамная полярография с накоплением). В инверсионной В. с предварит. накоплением $C_н$ достигает 10^{-9}–10^{-11} М. Мииим. значения $C_н$ получают, используя тонкопленочные ртутные индикаторные электроды, в т. ч ртутно-графитовые, состоящие из мельчайших капелек ртути, электролитически выделенных на подложку из специально обработанного графита.

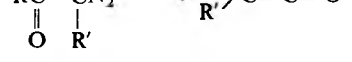
Для фазового и элементного анализа твердых тел используют инверсионную В. с электроактивными угольными электродами (т. наз. минерально-угольными пастовыми электродами). Их готовят из смеси угольного порошка, исследуемого порошкообразного в-ва и инертного связующего, напр. вазелинового масла. Разработан вариант этого метода, к-рый дает возможность проводить анализ и определять толщину металлич. покрытий. В этом случае используют спец. устройство (прижимная ячейка), позволяющее регистрировать вольтамперограмму, пользуясь каплей фонового электролита, нанесенного на исследуемую пов-сть.

В. применяют: для количеств. анализа неорг. и орг. в-в в очень широком интервале содержаний – от 10^{-10}% до десятков %; для исследования кинетики и механизма электродных процессов, включая стадию переноса электроиа, предшествующие и последующие хим. р-ции, адсорбцию исходных продуктов и продуктов электрохим. р-ций и т. п.; для изучения строения двойного электрич. слоя, равновесия комплексообразования в р-ре, образования и диссоциации интерметаллич. соединений в ртути и на пов-сти твердых электродов; для выбора условий *амперометрического титрования* и др.

Лит Гейровский Я, Кута Я, Основы полярографии, пер с чеш, М, 1965, Галюс З, Теоретические основы электрохимического анализа, пер с польск, М, 1974, Каплан Б Я, Импульсная полярография, М, 1978, Брайнина Х З, Нейман Е Я, Твердофазные реакции в электроаналитической химии, М, 1982, Каплан Б Я, Пац Р Г, Салихджанова Р М-Ф, Вольтамперометрия переменного тока, М, 1985 *Б Я Каплан, О А Сонгина*

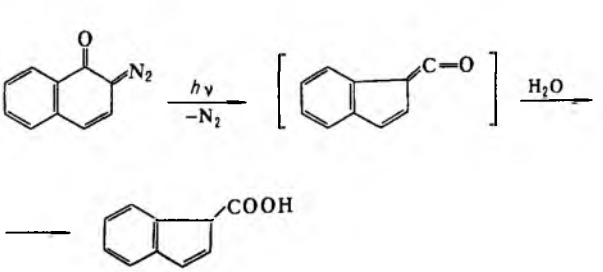
ВОЛЬТА-ПОТЕНЦИАЛ, см. *Межфазные скачки потенциала.*

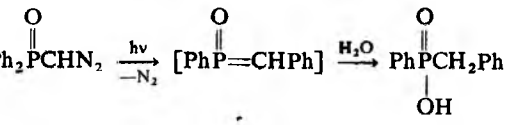
ВОЛЬФА ПЕРЕГРУППИРОВКА (перегруппировка Вольфа – Шрётера), разложение диазокетонов с отщеплением N_2, приводящее к замещенным кетенам:



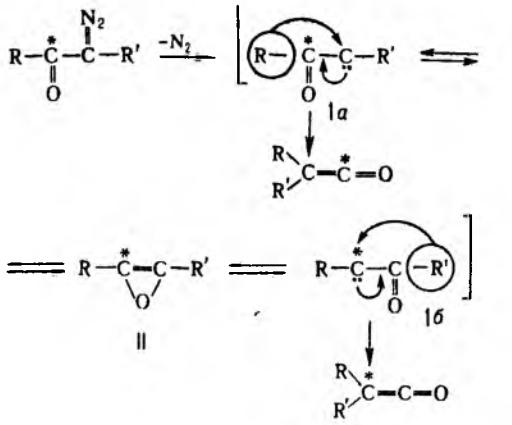
Катализаторы р-ции – Ag_2O, бензоат серебра, металлич Ag, Pt, Cu, иногда третичные амины (напр., триэтиламин) Р-цию проводят также и без катализатора при облучении или нагревании. В присут. нуклеофилов образующийся кетен без выделения превращ. в карбоновую к-ту или ее производные (одна из стадий *Арндта – Айстерта реакции*).

Перегруппировка, подобная В. п., наблюдается в случае хинондиазидов (перегруппировка Зюса), α-диазоальдегидов и эфиров α-диазокарбоновых к-т, а также для нек-рых гетероаналогов α-диазокетонов – α-диазосульфонов, α-диазофосфиноксидов и др., напр.:





Наиб. вероятный механизм В. п. включает промежут. образование оксокарбена (ф-ла I*а*), к-рый может обратимо превращ. в замещенный оксирен (II) и изомерный оксокарбен (I*б*):



В зависимости от исходного соед. и условий р-ции изотопная метка (обозначена звездочкой) сохраняется на карбонильном атоме углерода или частично переходит иа α-углеродный атом. Если атом углерода мигрирующей группы, непосредственно связанный с карбонильной группой, асимметричен, то при В. п. сохраняется его конфигурация. Предполагается, что В. п. осуществляется иногда ие через оксокарбен, а сиихронно с одноврем. миграцией заместителя и отщеплением азота.

Образование побочных продуктов (ненасыщ. и насыщ. кетонов, α-алкоксикетенов, 2-алкилиден-1,3-диоксолов и др.) при В. п. обычно связано с р-циями оксокарбена или кетена.

Перегруппировка диазокетонов в к-ты открыта Л. Вольфом в 1902; Г. Шрётер в 1909 впервые выделил при В. п. замещенный кетен и предложил «оксокарбенный» механизм р-ции.

Лит.: Meier H., Zeller K.-P., «Angew. Chem. Internat. Ed.», 1975, v. 14, p. 32–43.

Е. М. Рохлин.

ВОЛЬФРАМ [от нем. Wolf – волк, Rahm – сливки («волчья пена» – назв. дано в 16 в., т. к. мешал выплавке олова, переводя его в шлак); лат. Wolframium] W, хим. элемент VI гр. периодич. системы, ат. н. 74, ат. м. 183,85. Прир. В. состоит из пяти стабильных изотопов с мас. ч. 180 (0,135%), 182 (26,41%), 183 (14,4%), 184 (30,64%) и 186 (28,41%). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $19{,}2 \cdot 10^{-28}$ м^2. Конфигурация внеш. электрониой оболочки $5d^46s^2$; степени окисления +2, +3, +4, +5, +6 (наиб. характерна); энергия иоиизации $W^0 \rightarrow W^+ \rightarrow W^{2+}$ соотв. 770 и 1710 кДж/моль; электроотрицательность по Полингу 1,7; сродство к электрону 0,5 эВ; работа выхода электроиов 4,55 эВ; электронная эмиссия (мА/см^2): $1{,}5 \cdot 10^{-10}$ (1100 К), $2{,}3 \cdot 10^{-1}$ (1900 К), 298 (2500 К); ат. радиус 0,1368 нм; ионные радиусы (в скобках указаны координац. числа) W^{4+} 0,080 нм (6), W^{6+} 0,065 нм (4), 0,074 нм (6).

В. мало распространен в природе. Содержание в земной коре $1 \cdot 10^{-4}$% по массе. Известно ок. 15 собств. минералов, большинство из них – вольфраматы. Наиб. важные минералы – вольфрамит (Fe, Mn)WO_4 [его разновидности – ферберит (Fe : Mn > 4 : 1) и гюбнерит (Mn : Fe > 4 : 1)] и шеелит $CaWO_4$. Наиб. крупные пром. месторождения в КНР, СССР, КНДР, Южной Корее, США, Таиланде, Канаде, Боливии, Австралии, Бразилии, Португалии. Мировые запасы В. в рудах 1815 тыс. т (1976).

Свойства. В. – металл светло-серого цвета. Осн. устойчивая модификация – α-W, решетка объемноцентриров. кубическая (a = 0,31589 нм, z = 2, пространств. группа $Im3m$). Существует также β-модификация с кубич. кристаллич. решеткой (z = 8, пространств. группа $Pm3n$); образуется при восстановлении тоикого слоя WO_3 сухим H_2 при 440–630 °С; выше 630 °С необратимо превращ. в α-W. В. – самый тугоплавкий металл, т. пл. 3380 ± 10 °С, т. кип. 5900–6000 °С; плотн. 19,3 г/см^3, жидкого 16,65 г/см^3; C_p^0 24,27 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 46 кДж/моль, $\Delta H_{возг}^0$ 850 кДж/моль (0 К); S_{298}^0 32,6 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давлеиия пара над твердым В. в интервале 2000–3500 К: $\lg p$(мм рт. ст.) = $42000/T + 9{,}84 - 0{,}146T \cdot \lg T - 0{,}164 \cdot 10^{-3}T$; скорость испарения [в г/(см^2·с)] $2{,}18 \cdot 10^{-12}$ (2200 К), $1{,}06 \cdot 10^{-6}$ (3000 К), $2{,}06 \times 10^{-5}$ (3273 К); температурный коэф. лииейного расширения (К$^{-1}$): $4{,}1 \cdot 10^{-6}$ (298 К), $6{,}5 \cdot 10^{-6}$ (2273 К), $7{,}1 \cdot 10^{-6}$ (2673 К); теплопроводность [Вт/(м·К)]: 153 (298 К), 105 (1873 К); температуропроводность (м^2/с): $3{,}17 \cdot 10^3$ (1873 К), $2{,}3 \cdot 10^3$ (2873 К); излучательная способность (Вт/см^2): 23,65 (2200 К), 112,5 (2800 К), 203 (3200 К); ρ (Ом·м): $5{,}5 \cdot 10^{-8}$ (298 К), $55{,}7 \cdot 10^{-8}$ (2000 К), $108{,}5 \cdot 10^{-8}$ (2500 К); температурный коэф. ρ $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ К$^{-1}$ (273 – 473 К); т-ра перехода в сверхпроводящее состояние 0,0160 К. В. парамагнитен, магн. восприимчивость $0{,}32 \cdot 10^{-9}$. Мех. св-ва В. сильно зависят от способа его получения, чистоты и предшествующей мех. и термич. обработки. Техн. В. хрупок при нормальной т-ре, при 200–500 °С переходит в пластичное состояние; высокочистый монокристаллич. В. пластичен вплоть до – 196 °С. Твердость по Бринеллю для спечеиного штабика 2000–2300 МПа, для листа толщ. 2 мм 3500–4000 МПа; для проволоки модуль упругости 380–410 ГПа (298 К); в зависимости от диаметра $\sigma_{раст}$ для неотожженной проволоки 1800–4150 МПа, для отожженной 900–1300 МПа. Коэф. сжимаемости В. иике, чем у всех металлов. По длительиости сохранения прочиости при 800–1300 °С он значительно превосходит Mo, Ta и Nb. Компактный В. устойчив на воздухе, при 400 °С иачинает окисляться, выше 500 °С быстро окисляется до триоксида WO_3 (см. *Вольфрама оксиды*). С холодной и горячей водой не взаимод., парами воды выше 600 °С окисляется до WO_3, WO_2 и др. оксидов. На холоду устойчив к действию соляной к-ты, H_2SO_4, HNO_3, а также смеси HNO_3 и H_2SO_4, активно взаимод. со смесью к-т HNO_3 и HF, медлеино – с H_2O_2. При 90–100 °С устойчив к действию фтористоводородной к-ты, слабо взаимод. с соляной к-той, H_2SO_4 и H_2CrO_4, несколько сильней – с HNO_3 и царской водкой. Не взаимод. с р-рами щелочей и NH_3 на холоду, слабо реагирует с ними при нагр. в присут. O_2. Быстро окисляется в расплавленном NaOH или KOH при доступе воздуха или в присут. окислителей ($NaNO_3$, $NaNO_2$ и др.) с образованием *вольфраматов*.

С азотом В. реагирует выше 1500 °С; при 2300–2500 °С образуется нитрид WN_2, к-рый в отсутствии N_2 разлагается выше 800 °С. Водород не реагирует с В. вплоть до т-ры плавлеиия. В В. мало растворимы O_2 (меиее 10^{-4}% по массе), N_2 ($\sim 10^{-5}$%) и H_2 (менее 10^{-4}%), с F_2 выше 150 °С В. образует фториды (см. *Вольфрама гексафторид*), с Cl_2 выше 800 °С – хлориды, с Br_2 и I_2 при 600–700 °С – соотв. бромиды и иодиды (см. *Вольфрама галогениды*).

С парами S и Se, а также с H_2S и H_2Se выше 400 °С образует соотв. дисульфид WS_2 (см. *Вольфрама сульфиды*) и диселенид WSe_2, с кремнием и бором выше 1400 °С – соотв. силициды (WSi_2 и W_5Si_3) и бориды (W_2B, WB, W_2B_5 и др.). При 700–800 °С SO_2 окисляет В. до оксидов, CO_2 выше 1200 °С – до WO_2, оксиды N выше 600 °С – до WO_3. Взаимод. В. с углеводородами при 1100–1200 °С приводит к карбидам. До ~1400 °С В. устойчив в атмосфере CO, при более высокой т-ре образуются *вольфрама карбиды*. При 200–300 °С и давлении CO 20 МПа В. (в возбужденном состоянии) образует с CO гексакарбонил $W(CO)_6$ – бесцв. кристаллы; т. пл. 169 °С, т. кип. 175 °С; не раств. в воде; выше 350 °С разлагается иа W и CO; применяют как катализатор

полимеризации олефинов, для нанесения вольфрамовых покрытий на металлы, керамику, графит, для синтеза вольфраморг. соед. (см. также *Карбонилы металлов*).

В. очень медленно взаимод. с Hg, Na, K, Ga, Mg даже при 600 °С. Он устойчив при 600 °С в сплаве Вуда (см. *Свинца сплавы*), при 1000 °С – в эвтектич. сплаве Na – K, до 1680 °С не реагирует с расплавленными Bi, Ca, Cu и Sn. При 1100 °С В. медленно раств. в U, выше 700 °С реагирует с жидким Al, давая интерметаллиды. В. способен образовывать сплавы со мн. металлами (см. *Вольфрама сплавы*).

Важнейшие кислородные соед. В. – WO_3, вольфрамовая к-та $WO_3 \cdot H_2O$ и ее соли (вольфраматы). Известны поливольфраматы – соли высокомол. изополи- и аквополикислот, а также гетерополивольфраматы – соли гетерополивольфрамовых к-т (см. *Гетерополисоединения*). При восстановлении вольфраматов щелочных металлов получают вольфрамовые бронзы – кристаллич. в-ва с металлич. св-вами (см. *Бронзы оксидные*).

Диселенид вольфрама WSe_2 – темно-серые кристаллы с гексагон. решеткой ($a = 0{,}3280$ нм, $c = 1{,}2950$ нм, пространств. группа $P6_3/mmc$); выше 550 °С окисляется на воздухе до WO_3; в вакууме выше 900 °С диссоциирует на W и Se. Не раств. в воде; не взаимод. с разб. HCl, H_2SO_4, р-рами щелочей. Окисляется HNO_3. Получают взаимод. паров Se или H_2Se с W или WO_3 при 600–800 °С. Полупроводник *p*-типа; используется как твердая смазка.

Дисилицид вольфрама WSi_2 – голубовато-серые кристаллы с тетрагон. решеткой ($a = 0{,}3212$ нм, $c = 0{,}7880$ нм, $z = 2$, пространств. группа $I4/mmm$); т. пл. 2165 °С; плотн. 9,25 г/см^3; $\Delta H^\circ_{обр}$ – 93,7 кДж/моль; ρ $12{,}5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м; $\sigma_{сж}$ 1269 МПа (20 °С); микротвердость 10740 МПа (нагрузка 50 г). Не раств. в воде; не взаимод. с неорг. к-тами (кроме фтористоводородной к-ты). Получают: взаимод. паров Si с W в вакууме при 1150–1350 °С; восстановлением $SiCl_4$ водородом на нагретой до 1100–1800 °С пов-сти W; по р-ции $4SiCl_2 + W \rightleftarrows WSi_2 + 2SiCl_4$. Образует на изделиях из В. защитные покрытия, устойчивые на воздухе до 2000 °С.

Борид вольфрама (пентаборид дивольфрама) W_2B_5 – серые кристаллы с металлич. блеском, решетка гексагональная ($\beta = W_2B_5$; $a = 0{,}292$ нм, $c = 1{,}387$ нм, пространств. группа $C6/mmc$); т. пл. 2300 °С (с разл.); плотн. 13,0 г/см^3; микротвердость 25800 МПа; на воздухе выше 800 °С окисляется. Не раств. в воде. Разлагается царской водкой, а также HNO_3 и конц. H_2SO_4 при кипячении. Получают взаимод. WO_3 с B_4C и C в вакууме при 1150–1300 °С. Компонент твердых сплавов для режущих инструментов, наплавочных износостойких материалов для стали и чугуна; образует защитные покрытия на В.

Получение. Вольфрамовые руды (содержат 0,15–0,5% WO_3) обогащают гравитационными методами, флотацией, магн. и электростатич. сепарацией, а также хим. способами. Для получения В. и его соед. используют рудные концентраты, содержащие 55–65% WO_3, иногда 10–20%, направляемые на хим. переработку. Пром. способы извлечения В. из рудных концентратов подразделяют на щелочные (наиб. распространенные) и кислотные. В первом случае вольфрамитовый или шеелитовый концеитрат разлагают спекаиием с Na_2CO_3 при 800–900 °С с послед. выщелачиванием спека водой или обработкой р-ром Na_2CO_3 в автоклаве при 200–225 °С. Вольфрамитовые концентраты иногда разлагают нагреванием с р-рами NaOH. Для полного разложения вольфрамита спеканием требуется небольшой избыток Na_2CO_3 по сравнению со стехиометрически необходимым кол-вом; в случае шеелита в шихту добавляют SiO_2 ($2CaWO_4 + 2Na_2CO_3 + SiO_2 \rightarrow 2Na_2WO_4 + Ca_2SiO_4 + 2CO_2$). Для полного разложения в автоклаве шеелитовых коицентратов избыток Na_2CO_3 должен составлять 250–300%, а в случае вольфрамитовых концентратов – 300–400%. Из образовавшихся водных р-ров Na_2WO_4 после их очистки от примесей (Si, P, As, Mo, F) действием $CaCl_2$ или $Ca(NO_3)_2$ осаждают $CaWO_4$, к-рый затем разлагают соляной к-той или HNO_3 и выделяют вольфрамовую к-ту. Последнюю прокаливают, получая WO_3, или растворяют в водном р-ре NH_3, из к-рого выпариванием кристаллизуют паравольфрамат $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4H_2O$. Это соед. м. б. также получено более простым способом – экстракцией водными р-рами солей аминов или четвертичных аммониевых соед. (при pH 2,5–3) с послед. реэкстракцией р-рами NH_3. Перспективен метод его получения из р-ров Na_2WO_4 с использоваиием ионообменных смол.

По кислотному способу шеелитовые концентраты (с содержанием WO_3 65–75%) разлагают к-тами (HCl, HNO_3); образующуюся при этом вольфрамовую к-ту раств. в водном р-ре NH_3 и затем кристаллизуют в виде паравольфрамата аммония.

Осн. продукты переработки вольфрамовых концентратов – WO_3 (получаемый термич. разложением $WO_3 \cdot H_2O$ или $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4H_2O$) и ферровольфрам [сплав W (65–80%) и Fe (35–20%), выплавляемый для нужд черной металлургии]. Восстановлением WO_3 водородом при 700–900 °С в многотрубных или вращающихся трубчатых печах получают В. в виде порошка разл. гранулометрич. состава (наиб. типичны порошки со средним размером частиц 2–3 мкм). Осн. примесь в порошках – кислород (0,05–0,3%). Получают также порошки В. с присадками оксидов Th, La, Y, Al, а также K_2SiO_3, к-рые вводят в WO_3 перед его восстановлением.

Компактный металл получают преим. методами порошковой металлургии. Заготовки сечением от 10·10 до 20·20 мм и длиной 500–600 мм (штабики) прессуют под давл. 150–500 МПа и подвергают спеканию в две стадии: первая (упрочнение штабика) проводится при 1150–1300 °С в атмосфере H_2, вторая (сварка) – прямым пропускаиием электрич. тока при 2900–3000 °С. Плотность штабиков после спекания 17,5–18,5 г/см^3. Изделия из них (проволока, лента и др.) изготовляют обработкой давлением при т-рах ниже т-ры рекристаллизации В. По мере обработки т-ра понижается от 1300–1400 °С (при ковке) до 800–500 °С (при волочении или прокатке). В результате волочения через твердосплавные, а затем алмазные фильеры получают вольфрамовую проволоку диаметром 10–300 мкм.

Крупные заготовки (до 300 кг) производят методом гидростатич. прессования порошков, помещенных в эластичные оболочки. Такие заготовки спекают в индукционных печах в вакууме или в атмосфере H_2 при 2400–2500 °С. Для получения компактных заготовок используют также дуговую вакуумную плавку или гариисажную дуговую с разливом металла в изложницу.

В огранич. масштабах В. получают восстаиовлением его гексагалогенидов, гл. обр. WF_6, водородом. При проведении процесса в газовой фазе в потоке получают высокодисперсные порошки, в кипящем слое – крупные сферич. гранулы размером 200–500 мкм. Последние превращают в компактные заготовки горячим газостатич. прессованием. Способ получения изделий восстановлением WF_6 (получивший название газофазное формование) заключается в осаждении В. из газовой фазы в виде плотного покрытия на нагретых до 600–700 °С подложках из др. металлов или графита. Методом бестигельной зонной плавки спеченных штабиков получают монокристаллы В., отличающиеся высокой чистотой и пластичностью.

Определение. Качественно В. определяют: по выделению белого аморфного осадка $WO_3 \cdot nH_2O$ при добавлеиии HCl или H_2SO_4 в р-р образца; по образованию вольфрамовой сини при добавлении $SnCl_2$ в кислый р-р образца; по желто-зеленой окраске р-ра в присут. роданид-иона и восстаиовителя (напр., $SnCl_2$) и др. методами. При большом содержании в анализируемом образце (концентраты, ферровольфрам и др.) В. определяют гравиметрически в виде WO_3 (образуется после прокаливаиия вольфрамовой к-ты или осадков, выделяющихся при действии, напр., цинхоиина, беизидииа и др.), а также потенциометрич. титрованием солью Cr^{2+} в кислой среде. При низком содержаиии В. определяют преим. фотометрически по р-ции с родаиид-ионами в присут. $TiCl_3$. Для перевода В. в р-р исходную иавеску

разлагают соляной или азотной к-той, осадок $WO_3 \cdot nH_2O$ раств. в водном р-ре NH_3; иногда используют выщелачивание содового плава водой.

Применение. До 50% получаемого В. используют в произ-ве легированных (гл. обр. инструментальных) сталей, важнейшие из к-рых – быстрорежущие, содержащие 8–20% В. Примерно 35–45% В. расходуется на производство твердых сплавов на основе карбида WC (85–95% WC и 5–15% Co). Нек-рые сплавы, кроме WC, содержат TiC, TaC и NbC. Эти сплавы применяют для изготовления рабочих частей режущих и буровых инструментов, фильер для протяжки проволоки и др. В виде сплавов с др. металлами В. используют в авиац. и ракетной технике, электротехнике; чистый В. – для изготовления спиралей и нитей накаливания в произ-ве электроламп, в электровакуумной технике для изготовления катодов, рентгеновских трубок, сеток, подогревателей катодов, выпрямителей высокого напряжения и др.

Искусственные радиоактивные изотопы В. ^{181}W ($T_{1/2}$ 120 сут), ^{185}W ($T_{1/2}$ 78,5 сут) и ^{187}W ($T_{1/2}$ 24 ч) – *изотопные индикаторы.*

Произ-во вольфрамовых концентратов (65% WO_3) в капиталистич. странах 39 400 т/год (1978), в т. ч. в США 6300, Таиланде 6200, Боливии 6100, Южной Корее 5000, Австралии 5300, Канаде 4400, Бразилии 2200, Португалии 2100 т/год.

В. открыт в виде WO_3 К. Шееле в 1781. Металлич. В. впервые получили Х. Х. и Ф. д'Элуяры в 1873. В Великобритании, США и Франции употребляется первоначальное название В. – «тангстен» (*тунгстен, швед. tungsten*, букв. – тяжелый камень).

Лит. Зеликман А Н, Крейн О Е, Самсонов Г В, Металлургия редких металлов, 3 изд, М., 1978, Зеликман А Н, Никитина Л С, Вольфрам, М, 1978, Rollinson C Pergamon textes in inorganic chemistry, v 21 – The chemistry of Cr, Mo and W, Oxf – [a o] 1973, Yih S W H, Wang C T, Tungsten, N Y, 1978, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie Wolfram, Bd A 1, Technologie des Metals, B, 1979

А Н Зеликман

ВОЛЬФРА́МА ГАЛОГЕНИ́ДЫ. Вольфрам образует простые галогениды $WHal_n$ ($n = 2, 4, 5, 6$), смешанные WCl_xF_{6-x}, оксо- и халькогенгалогениды, а также комплексные. Св-ва нек-рых В. г. представлены в таблице. Термич. устойчивость высших галогенидов $WHal_6$ понижается в ряду F – Cl – Br; иодиды WI_6 и WI_5 в обычных условиях неустойчивы. Простые высшие В. г. гигроскопичны и гидролизуются водой. Низшие фториды и хлориды склонны к диспропорционированию.

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ ВОЛЬФРАМА

Соединение	Цвет	Т пл, °С	Т кип, °С	Плотн, г/см³
WF_6	Бесцветный	2,0	17,3	3,99
WCl_6	Темно-фиолетовый	281,5	348	3,52
WBr_6	Темно-синий	309	400 (с разл)	6,9
WF_5	Желтый	—	—	5,0
WCl_5	Темно-зеленый	244	286	3,87
WBr_5	Темно-коричневый	295	392	—
WOF_4	Белый	106	185,9	5,07
$WOCl_4$	Темно-красный	204	224	3,95
$WOBr_4$	Темно-коричневый	277	327	—

Наиб. важное практич. значение имеет *вольфрама гексафторид*. Свойства нек-рых др В. г. рассмотрены ниже. Гексахлорид WCl_6. До 180 °С устойчива α-модификация с ромбоэдрич. решеткой ($a = 0{,}658$ нм, $\alpha = 55°$), $\Delta H^0_{пл}$ 8,4 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 61,5 кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ ок. 100 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 598 кДж/моль; $t_{крит}$ 650 °С, $p_{крит}$ 0,491 МПа, $d_{крит}$ 0,94 г/см³, давление пара (кПа): 5,7 (215 °С), 100 (341 °С). Раств. в спиртах, эфирах, бензоле, CS_2 и CCl_4. Получают хлорированием W при 500–800 °С, в лаборатории – взаимод. CCl_4 с WO_3 при 300–400 °С. Используют его для получения порошка W, а также для нанесения покрытий из W на металлы, графит и др. материалы хим. осаждением из газовой фазы с помощью H_2. Пентафторид WF_5 диспропорционирует выше 50 °С на WF_4 и WF_6. Получают его восстановлением WF_6. Пентахлорид WCl_5 и пентабромид WBr_5 получают восстановлением соответствующих гексагалогенидов H_2 или др. восстановителями (напр., P, Al). Тетрафторид WF_4 – коричневое аморфное в-во, при 200–240 °С в вакууме диспропорционирует на W и WF_6; получают аналогично WF_5 или диспропорционированием WF_5. Тетрахлорид WCl_4 – бурое аморфное в-во, выше 300 °С диспропорционирует на WCl_2 и WCl_5; получают восстановлением WCl_6. Тетраиодид WI_4 – черные кристаллы, диспропорционирует при ~ 140 °С. Молекулу дигалогенидов можно представить ф-лой $[W_6Hal_8]Hal_4$, где Hal = Cl, Br, I. Дихлорид WCl_2 – серое аморфное в-во, плотн. 5,43 г/см³, при 490–580 °С диспропорционирует на W, WCl_4 и WCl_5, на воздухе окисляется. Дибромид WBr_2 – темно-синие кристаллы. Дииодид WI_2 – коричневое аморфное в-во, диспропорционирует выше 230 °С. Низшие В. г. – промежут. продукты при восстановлении гексагалогенидов с целью получения W.

Из оксогалогенидов наиб. важны оксотетрафторид WOF_4, оксотетрахлорид $WOCl_4$ (выше 200 °С частично диспропорционируют на WO_2Cl_2 и WCl_6), диоксодихлорид WO_2Cl_2 (светло-желтые кристаллы; выше 290 °С частично возгоняется, а также диспропорционирует на WO_3, $WOCl_4$, WCl_6). Известны также оксотрифторид WOF_3 и $W_2O_4F_2$ (темно-синие кристаллы), оксотрихлорид $WOCl_3$ (зеленые кристаллы), оксодихлорид $WOCl_2$ (золотисто-коричневые кристаллы), оксотетрабромид $WOBr_4$, диоксодибромид WO_2Br_2 (красновато-оранжевые кристаллы). Оксогалогениды – промежут. продукты при хлорных способах переработки вольфрамового сырья. Известны оксофторидные вольфрамовые бронзы состава $WO_{3-x}F_x$.

Лит см прн ст *Вольфрам*

А Н Зеликман

ВОЛЬФРА́МА ГЕКСАФТОРИ́Д WF_6, бесцв. газ, дымящий и синеющий во влажном воздухе; т. пл. 2,0 °С, т. кип. 17,3 °С; плотн. 3,99 г/см³; C^0_p 120,5 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 4,1 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 26,4 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 1721,5 кДж/моль, $\Delta G_{обр}$ – 1635,9 кДж/моль; S^0_{298} 353,5 Дж/(моль·К). Ниже – 8,5 °С образует кристаллы с ромбич. решеткой [$a = 0{,}9603$ нм, $b = 0{,}8713$ нм, $c = 0{,}5044$ нм, $z = 4$, пространств. группа *Pnma*, плотн. 4,75 г/см³ (– 183 °С)], выше – 8,5 °С – кристаллы с кубич. решеткой [$a = 0{,}628$ нм, $z = 2$, плотн. 3,99 г/см³ (0 °С)]; ΔH^0 перехода 8,7 кДж/моль. Ур-ния температурной зависимости давления пара над жидким WF_6:

$$\lg p\,(\text{Па}) = 25{,}38391 - 4703{,}393/T \quad (187 \leqslant T \leqslant 265{,}55\ \text{К})$$

$$\lg p\,(\text{Па}) = 21{,}48136 - 3664{,}921/T \quad (265{,}55 \leqslant T \leqslant 273{,}63\ \text{К})$$

$$\lg p\,(\text{Па}) = 49{,}85842 - 6321{,}056/T - 0{,}0958955T + 0{,}000101109T^2 \quad (273{,}63 \leqslant T \leqslant 314\ \text{К})$$

WF_6 сильно гигроскопичен, гидролизуется водой; хорошо раств в перфторциклопентане и жидком HF (11,5% при – 5 °С), образует с HF азеотропную смесь. С фторидами щелочных металлов и аммония, NOF, NO_2F В. г. дает комплексные соединения, содержащие ионы WF_7^- или WF_8^{2-}. При нагр. восстанавливается водородом, углеводородами, Si, W и др. металлами до W.

Получают WF_6 взаимод. W (реже WO_3) с F_2 при 300–450 °С. Применяют для нанесения покрытий из W на графит, Si и металлы, в произ-ве карбидов W, порошкообразного W, изделий из W и его сплавов с Mo, Re и др. металлами хим осаждением из газовой фазы, для разделения изотопов W

В. г. токсичен, ПДК 0,5 мг/м³ в пересчете на HF.

Лит Фторидный процесс получення вольфрама. Физико-хнмнческне основы Свойства металлов, М., 1981

Э Г Раков

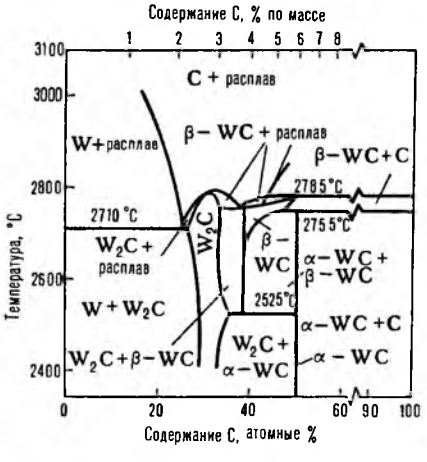
ВОЛЬФРА́МА КАРБИ́ДЫ. Св-ва монокарбида WC приведены в табл (см. также рис.). До 2525 °С устойчива модификация α-WC; выше 2525 °С – β-WC с кубич. решеткой ($a = 0{,}4220$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$). При

2720 °С разлагается. Т-ра Дебая 620 К. Устойчив на воздухе до ~430 °С, при 800–1200 °С окисляется до WO_3. Взаимод. при кипячении с HNO_3, H_2SO_4, смесью HCl с HNO_3 (3 : 1). При нагр. в атмосфере H_2 содержание углерода уменьшается, особенно быстро в присут. водяных паров. Взаимод. с Cl_2 выше 500 °С. Получают WC взаимод. W и С в среде H_2 при 1430–1630 °С. Он м. б. получен также разложением $W(CO)_6$ ок. 1030 °С, взаимод. вольфрамовой к-ты, WO_3 или $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}]\cdot xH_2O$ с H_2 и CH_4 при 900–1000 °С.

СВОЙСТВА КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА

Показатель	α-W_2C	α-WC
Цвет	Серый	Серый
Кристаллич решетка	Гексагон	Гексагон
Параметры решетки, нм		
a	0,2992	0,2906
c	0,4722	0,2839
Число формульных единиц в ячейке	1	1
Пространств группа	$P6_3/mmc$	$P\bar{6}m2$
Плотн, г/см³	17,2	15,6
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	−47,2	−35,2
S^0_{298}, Дж/(моль К)	11,70	8,98
Температурный коэф линейного расширения, K^{-1}	$1,2\ 10^{-6}$	$3,9\ 10^{-6}$
Теплопроводность, Вт/(м К)	29,3	29,3
ρ, Ом м	$7,6\ 10^{-7}$	$1,92\ 10^{-7}$
Температурный коэф ρ, K^{-1}	$1,95\ 10^{-3}$	$0,495\ 10^{-3}$
Твердость по Моосу	9	9
Твердость по Роквеллу, МПа	800	810
Модуль Юига, ГПа	428	720

WC – основа металлокерамич. твердых сплавов. Кроме того, его используют для легирования стали в произ-ве быстрорежущих инструментов, изготовления инструментов для обработки чугунов, бронз, латуней, керамики (в виде сплавов на основе WC), изготовления армирующих элементов буровых коронок, деталей аппаратуры в произ-ве синтетич. алмазов, нанесения износостойких наплавочных покрытий на металлич. поверхности (в частности, в виде сплава W с W_2C); применяется также в кач-ве катализатора дегидрирования спиртов, циклогексана и др.



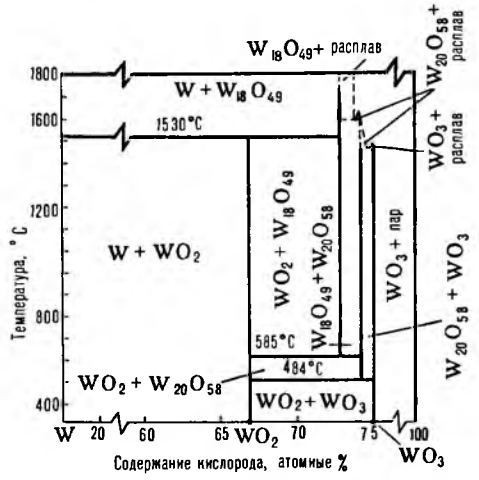
Фазовая диаграмма системы вольфрам – углерод

Карбид дивольфрама W_2C существует только при высоких т-рах При 1247–1427 °С устойчив α-W_2C, выше 1427 °С – β-W_2C с кубич. решеткой ($a = 0,4220$ нм, $z = 4$, пространств группа $Fm3m$); т. пл 2755 °С Взаимод с HNO_3 и смесью HF с HNO_3, не реагирует с соляной к-той и H_2SO_4 С хлором ок 400 °С образует WCl_6 и С Получают W_2C взаимод W с сажей (3% по массе) при 3000–3230 °С, а также теми же способами, что и WC.

Лит Косолапова Т Я, Карбиды, М, 1968, Самсонов Г В, Упадхая Г Ш, Нешпор В С, Физическое материаловедение карбидов, К, 1974, Самсонов Г В, Виницкий И М, Тугоплавкие соединения, 2 изд, М, 1976.

А Н Пилянкевич

ВОЛЬФРАМА ОКСИДЫ. В системе W – O (см. рис.) установлен состав четырех оксидов: триоксида WO_3; промежут. оксидов $W_{20}O_{58}$, или $WO_{2,90}$ (β-оксид), и $W_{18}O_{49}$, или $WO_{2,72}$ (γ-оксид); диоксида WO_2 (δ-оксид). Структура В о. построена из различно сочлененных октаэдрич. группировок WO_6 Св-ва В.о. приведены в табл.



Фазовая диаграмма системы вольфрам – кислород
Пунктирными линиями обозначены приблизительные области сосуществования твердой и жидкой фаз для WO_3, $W_{20}O_{58}$ и $W_{18}O_{49}$

СВОЙСТВА ОКСИДОВ ВОЛЬФРАМА

Показатель	α = WO_3	$WO_{2\ 90}$	$WO_{2\ 72}$	WO_2
Цвет	Лимонно-желтый	Синий	Красно-фиолетовый	Темно-коричневый
Кристаллич решетка	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Параметры решетки				
a, нм	0,7285	0,1205	0,1828	0,5650
в, нм	0,7517	0,3767	0,3775	0,4892
c, нм	0,3835	0,2359	0,1398	0,5550
β, градусы	90,90	94,72	115,14	120,42
Пространств группа	$P2_1/a$	$P2/m$	$P2/m$	$P2_1$
Т пл, °С	1470*	~1500 (с разл)	~1700 (с разл)	1530 (с разл)
Плотн, г/см³	7,2–7,4	7,15	7,72	10,9–11,1
C^0_p, Дж/(моль К)	79,7	—	—	55,8
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	−841,3	−818,0	—	−588,1
S^0_{298}, Дж/(моль К)	81,6	—	—	50,6
Область гомогенности	WO_3–$WO_{2\ 96}$	$WO_{2\ 90}$–$WO_{2\ 83}$	$WO_{2\ 72}$–$WO_{2\ 66}$	$WO_{2\ 03}$–WO_2

* Т кип ~1850 °С, $\Delta H^0_{пл}$ 73 кДж/моль

Триоксид WO_3. До −27 °С устойчива моноклинная модификация, в интервале от −27° до 20 °С – триклинная, при 20–339 °С – моноклинная (α-WO_3), при 339–740 °С – ромбическая, при 740–1470 °С – тетрагональная. Заметно возгоняется выше 800 °С. В газовой фазе существует в виде ди-, три- и тетрамеров. Практически не раств. в воде (0,02 г/л) и минер. к-тах (за исключением HF) Образует гидрат $WO_3\cdot H_2O$ – вольфрамовую к-ту (см. *Вольфраматы*). С р-рами щелочей, Na_2CO_3, а также NH_3 (при нагр.) взаимод с образованием вольфраматов. Восстанавливается до металла водородом при 700–900 °С, углеродом – выше 1000 °С Получают термич. разложением вольфрамовой к-ты или $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}]\ 4H_2O$ при 500–800 °С, а также окислением W на воздухе выше 500 °С. WO_3 – промежут продукт в произ-ве вольфрама Его используют для получения карбидов и галогенидов W, вольфраматов, как пиг-

мент для окрашивания керамич. и стеклянных изделий в желтый цвет, катализатор гидрогенизации и крекинга углеводородов.

β-Оксид $WO_{2,9}$ устойчив в интервале 485–1500 °С; ниже 485 °С диспропорционирует с образованием WO_2 и WO_3. γ-Оксид $WO_{2,72}$ устойчив в интервале 585–1700 °С; ниже 585 °С диспропорционирует с образованием WO_2 и $WO_{2,90}$. β- и γ-Оксиды мало раств. в воде, соляной к-те и разб. H_2SO_4; окисляются HNO_3. Обладают полупроводниковыми св-вами. Образуются при восстановлении WO_3 водородом в присут. паров воды при 300–600 °С. М. б. также получены при длит. нагревании в интервале 700–900 °С стехиометрич. смесей WO_3 с W или WO_3 с WO_2 в атмосфере Ar или N_2.

Диоксид WO_2 (δ-оксид) при т-ре 1530 °С плавится с разложением на W и $WO_{2,72}$. Диспропорционирует в твердой фазе при 900–1000 °С с образованием W и паров WO_3. Не раств. в воде, соляной к-те и разб. H_2SO_4, окисляется HNO_3. Получают восстановлением WO_3 водородом при 575–600 °С.

Лит. см. при ст. *Вольфрам.* *А. Н. Зеликман.*

ВОЛЬФРАМА СПЛАВЫ, сплавы на основе вольфрама. Различают однофазные и гетерофазные. В последних легирующие элементы или их соед. с W образуют самостоят. фазы, равномерно распределенные во всем объеме материала.

К однофазным относятся сплавы, легированные Mo, Ta, Nb, Cr и Re. Среди них наиб. прочностью при растяжении отличается сплав, содержащий 15% Mo (табл. 1). Сплавы, легированные Re, сочетают пластичность в рекристаллизованном состоянии с высокой прочностью; наиб. применение нашли сплавы с 25–27% Re.

Табл. 1.–ХАРАКТЕРИСТИКА СПЛАВОВ ВОЛЬФРАМА

Легирующие компоненты	Содержание, % по массе	$\sigma_{раст}$, МПа	
		1650°С	1900°С
Mo	15,0	176	95[1]
Re	25,0	—	159[2]
Mo	20,0	—	118[2]
Re	40,0		
Nb	1,3	270	—
Nb	2,0	230	—
Ta	1,6	240	—
Ta	3,3	400	—
Hf	1,7	540	—
Hf	0,2[3]	620	437[4]
C	0,26[3]		
Zr	0,52[3]	550	410[5]
C	0,33[3]		
Ta	0,7[3]	260	79
C	1,5[3]		

[1] При 2200 °С $\sigma_{раст}$ 49 МПа. [2] Т-ра 1880 °С. [3] Содержание в атомных %. [4,5] При 2250 °С $\sigma_{раст}$ соотв. 145 и 243 МПа.

Гетерофазные В. с. содержат 0,15–0,60 атомных % углерода и 0,2–0,6% Zr или Nb (Hf или Ta). При 2300 °С и выше эти сплавы представляют собой пересыщенные твердые р-ры легирующих элементов в W. Ниже 2300 °С из них выделяются высокодисперсные частицы карбидов [Zr(Hf)W]C или [Ta(Nb)W]C (упрочняющая фаза), повышающих высокотемпературную прочность сплавов. Поэтому такие сплавы наз. дисперсноупрочненными. Оптим. содержание карбидной фазы 0,3–0,6 мольных %.

Высокой прочностью при т-рах, составляющих 0,6–0,7 от т-ры плавления сплава, обладают эвтектич. сплавы. Так, для сплава, содержащего 12,7% Nb, 0,14% Zr, 0,29% V и 0,19% C, при 2000 °С $\sigma_{раст}$ 420 МПа. Эвтектич. сплавы обладают повыш. т-рой рекристаллизации (от 1800 до 2000 °С). Однако они малопластичны и используются только в литом состоянии.

Высокими прочностью и формоустойчивостью при больших т-рах отличаются гетерофазные В. с. с добавками оксидов: SiO_2 (0,02–0,05% по массе), K_2O (0,001%), Al_2O_3 (0,001–0,003%). Так, для проволоки (диам. 100 мкм) из этого сплава $\sigma_{раст}$ составляет при 1500 и 1800 °С соотв. 890 и 389 МПа.

В кач-ве упрочняющей фазы используют ThO_2 в кол-ве 0,7–5% по массе. Помимо жаропрочности присадка ThO_2 увеличивает и электроннуюю эмиссию сплава. Для прутков (диам. 2 мм), изготовленных из сплава, содержащего 1,5% по массе ThO_2, $\sigma_{раст}$ при 1500, 1800 и 2000 °С составляет соотв. 200, 100 и 80 МПа.

Сочетанием высокнх прочности и пластичности с коррозионной стойкостью и способностью поглощать γ-излучение отличаются гетерофазные сплавы высокой плотности W–Cu–Ni и W–Fe–Ni (содержание W до 90–95%). Эти сплавы представляют собой системы, в к-рых кристаллич. фаза W цементирована связкой из сплава Cu–Ni и Fe–Ni (табл. 2). К сплавам высокой плотности можно отнести также псевдосплавы, содержащие 12–30% по объему Cu или Ag. Последние получают пропиткой пористой вольфрамовой заготовки расплавом Cu или Ag. Сплавы отличаются повыш. твердостью, высокими электрич. проводимостью и теплопроводностью.

Табл. 2.–ХАРАКТЕРИСТИКА СПЛАВОВ ВОЛЬФРАМА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Состав цементирующего сплава, % по массе			$\sigma_{раст}$, МПа	Плотн., г/см³
Ni	Cu	Fe		
3,0	2,0	—	530	17,28
6,0	4,0	—	640	17,1
3,5	—	1,5	800	17,65
7,0	—	3,0	1020	17,0

Основу т. наз. твердых В. с. составляют зерна карбида, сцементированные (при жидкофазном спекании) кобальтом (табл. 3). Карбидная фаза может состоять из одного *вольфрама карбида* (WC), двух карбидов (TiC и WC) или трех (TiC, TaC и WC). Твердость сплавов на основе WC в зависимости от содержания WC изменяется от 900 до 830 МПа (по Роквеллу), на основе WC и TiC 920–870 МПа, на основе WC, TiC и TaC 890–870 МПа (также по Роквеллу).

Табл. 3.–ХАРАКТЕРИСТИКА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ ВОЛЬФРАМА

Состав сплава, % по массе				$\sigma_{раст}$, МПа	Плотн., г/см³
WC	Co	TiC	TaC		
92	8	—	—	1600	14,4–14,8
94	6	—	—	1500	14,8–15,0
90	10	—	—	1650	14,2–14,4
92	6	—	2	1200	14,7–15,0
88	10	—	2	1400	14,3–14,6
90	10	—	—	1750	14,2–14,6
80	20	—	—	2050	14,4–14,7
79	6	15	—	1150	11,2–11,5
68	4	28	—	950	9,5–9,8
71	9	8	12	1300	12,0–13,0

Компактные заготовки из В. с. получают вакуумной плавкой (дуговой и электронно-лучевой) или методами порошковой металлургии. Плавку осуществляют в охлаждаемых водой медных кристаллизаторах с непрерывной вытяжкой слитка по мере его кристаллизации. Порошки W и легирующих элементов заданного гранулометрич. состава смешивают, а затем прессуют из них под давл. 150–600 кПа штабики. Последние спекают в среде водорода при 1150–1300 °С в электрич. печах, а затем при т-рах до 3000 °С, пропуская через заготовки электрич. ток. Заготовки из В. с. сложной формы получают восстановлением WF_6, MoF_6 и ReF_6 водородом путем осаждения выделяющихся металлов на нагретой пов-сти.

Сплавы с Mo (15%) используют для изготовления поковок, сопел ракет и изделий, работающих под высокими на-

грузками, сплавы с Re (20 и 5%) – для произ-ва высокотемпературных термопар. Из сплавов W–Mo–Re и W–Re изготовляют катоды и др. детали в электровакуумной технике. Эвтектич. сплавы применяют при создании форм (матрицы, волоки), используемых для высокотемпературной обработки металлов давлением. Сплавы, легированные ThO_2, – материалы катодов для электронных и электротехн. приборов. Из сплавов с добавками оксидов Si, K и Al получают нити накаливания осветительных ламп всех видов. Из сплавов W–Ni–Cu и W–Te–Ni изготовляют экраны для защиты от радиоактивного излучения и детали инерц. приборов, из сплавов W–Cu и W–Ag – электроконтакты, электроды для контактной сварки, прерыватели высокого напряжения и др. Твердые В. с. используют для изготовления инструментов для буровых работ в крепких породах, обработки металлов резанием, волочением, холодной штамповкой и др. Дисперсноупрочненные сплавы – перспективные материалы для изготовления элементов конструкций, работающих под нагрузкой при высоких т-рах.

Лит.: Свойства и применение металлов и сплавов для электровакуумных приборов. Справочное пособие, М., 1973; Копецкий Ч. В., Структура и свойства тугоплавких металлов, М., 1974; Савицкий Е. М., Поварова К. Б., Макаров П. В., Металловедение вольфрама, М., 1978, Зеликман А. Н., Никитина Л. С., Вольфрам, М., 1978. *Ю. М. Королев, В. С. Фастовский.*

ВОЛЬФРА́МА СУЛЬФИ́ДЫ. Дисульфид WS_2 – темно-серые кристаллы с гексагон. решеткой (a = = 0,345 нм, c = 0,1225 нм); $\Delta H^0_{обр}$ −203,0 кДж/моль; S^0_{298} 68,23 Дж/(моль·К); не раств. в воде, соляной и разб. серной к-тах. Окисляется HNO_3 и кислородом воздуха выше 300 °С. В инертной среде не разлагается до ~1100 °С. Получают действием паров серы или H_2S на W или WO_3 при 600–800 °С. Встречается в природе в виде минерала тунгстена. WS_2 – катализатор при крекинге нефти, гидрогенизации бурых углей при получении синтетич. жидкого топлива, твердая смазка.

Трисульфид WS_3 – темно-коричневое аморфное в-во. Плохо раств. в воде, раств. в р-рах $(NH_4)_2S$ и щелочей. Выше 170 °С разлагается на WS_2 и S. Получают при подкислении соляной или серной к-той до pH < 5 р-ров тиовольфраматов Na, напр.: $(NH_4)_2WS_4 + HCl \rightarrow WS_3 + 2NH_4Cl + H_2S$. *А. Н. Зеликман.*

ВОЛЬФРА́МА ХЛОРИ́ДЫ, см. *Вольфрама галогениды.*

ВОЛЬФРАМА́ТЫ, соли вольфрамовых к-т. Различают нормальные В. (простые В., моновольфраматы), содержащие анион WO_4^{2-}, изополивольфраматы – соли изополивольфрамовых к-т, поливольфраматы, содержащие аннон $W_nO_{3n+1}^{2-}$, и гетерополивольфраматы – соли гетерополикислот W.

В структуру моновольфраматов металлов со степенью окисления +1 и +3, а иногда и +2 (Ca, Sr, Ba, Pb) входят тетраэдры WO_4. Структура моновольфраматов металлов (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) со степенью окисления +2 содержит октаэдры WO_6. Кристаллич. решетка В. типа MWO_4 тетрагональная (напр., $CaWO_4$) или моноклинная ($MgWO_4$ и др.), типа M_2WO_4 – кубическая (Na_2WO_4, Ag_2WO_4), моноклинная (K_2WO_4 и др.), ромбическая (напр., Cs_2WO_4) или гексагональная (Tl_2WO_4).

Вольфраматы M_2WO_4 плавятся в интервале 600–1000 °С без разложения. Моновольфраматы щелочных металлов, Mg и Tl(I) хорошо раств. в воде (моновольфраматы остальных металлов – плохо); выделяются из р-ров в виде кристаллогидратов. Получают моновольфраматы взаимод. р-ров солей металлов с р-рами В. щелочных металлов или нагреванием стехиометрич. кол-в оксида металла с WO_3 при 600–800 °С. Моновольфраматы встречаются в природе в виде минералов шеелита $CaWO_4$, вольфрамита (Fe, Mn)WO_4 и др.

При подкислении р-ров моновольфраматов в результате поликонденсации анионов WO_4^{2-} образуются анионы изополивольфраматов. Их структура построена из октаэдров WO_6, соединенных вершинами или ребрами. В зависимости от pH преобладают разл. изополианионы: при pH 6–4 – гексавольфрамат $[HW_6O_{21}]^{5-}$ (паравольфрамат *А*), додекавольфрамат $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ (паравольфрамат *Z*) и его протонированные формы $[H_3W_{12}O_{42}]^{9-}$, $[H_4W_{12}O_{42}]^{8-}$ и др.; при pH 4,5–3,5 – метавольфраматы, напр. $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ и $[H_4W_{12}O_{40}]^{4-}$. Метавольфрамовая изополикислота (в отличие от др. изополивольфрамовых к-т) выделена в виде твердого соед. состава $H_6[H_2W_{12}O_{40}]\cdot 26H_2O$; к-та и ее соли – метавольфраматы – хорошо раств. в воде.

При прокаливании WO_3 с моновольфраматами, напр. с Na_2WO_4, при 600–800 °С образуются поливольфраматы: $M^I_2W_2O_7$ – дивольфраматы, $M^I_2W_3O_{10}$ – тривольфраматы, $M^I_2W_4O_{13}$ – тетравольфраматы и др. (где M^I – металл со степенью окисления +1). Они существуют только в твердом виде, имеют цепочечную структуру из тетраэдров WO_4 и октаэдров WO_6.

При подкислении р-ров, содержащих В. щелочных металлов и соли кремниевой, фосфорной, мышьяковой или борной к-т, образуются комплексные анионы гетерополивольфраматов, напр. $[X(W_3O_{10})_4]^{(8-n)-}$, где X – Si, P, As, Bi, n – степень окисления X. Известны гетерополивольфрамовые к-ты $H_4[Si(W_3O_{10})_4]$, $H_3[P(W_3O_{10})_4]$, $H_3[As(W_3O_{10})_4]$, $H_3[B(W_3O_{10})_4]$ и др. Они хорошо раств. в воде, выделяются из р-ров в виде кристаллогидратов. Пример гетерополивольфраматов – $K_3[P(W_3O_{10})_4]\cdot 4H_2O$. При обработке щелочами гетерополивольфраматы превращ. в моновольфраматы. См. также *Гетерополисоединения.*

При взаимод. нейтральных или слабощелочных р-ров моновольфраматов щелочных металлов с избытком конц. H_2O_2 выделяются желтые тетрапероксовольфраматы $M^I_2[W(O_2)_4]\cdot nH_2O$, при недостатке H_2O_2 – бесцв. пероксополивольфраматы $M^I_2[W_2O_3(O_2)_4]\cdot nH_2O$. При добавлении H_2O_2 в слабокислые р-ры В. получают монопероксо- и диперoксовольфраматы – соотв. $M^I_2[WO_3(O_2)]$ и $M^I_2[WO_2(O_2)_2]$. Ниже приводятся сведения о вольфрамовой к-те и важнейших В.

Вольфрамовая кислота – моногидрат триоксида вольфрама $WO_3\cdot H_2O$ (часто используемая ф-ла H_2WO_4 не отвечает действит. структуре соед.). Представляет собой желтое кристаллич. или аморфное в-во; разлагается выше 180 °С на WO_3 и воду; плотн. 5,5 г/см³; плохо раств. в воде и минер. к-тах, напр. при 20 °С в соляной к-те концентрации 5,5 моль/л р-римость составляет 0,01 г/л. С фтористоводородной к-той образует H_2WOF_6 и др. Осаждается из р-ров моновольфраматов к-тами, причем на холоду выделяется белый рыхлый осадок дигидрата $WO_3\cdot 2H_2O$, к-рый при кипячении переходит в моногидрат. Вольфрамовая к-та – промежут. продукт в произ-ве W, адсорбент, протрава при крашении тканей, катализатор гидрогенизации.

Моновольфрамат натрия Na_2WO_4 – белые кристаллы; т. пл. 698 °С; плотн. 4,18 г/см³. Из водных р-ров выше 6 °С кристаллизуется дигидрат (плотн. 3,5 г/см³), ниже 6 °С – декагидрат. Р-римость дигидрата (% по массе в расчете на безводную соль): 42,2 (20 °С) и 49,2 (100 °С). Безводный продукт получают сплавлением WO_3 с NaOH или Na_2CO_3, а также обезвоживанием дигидрата при 120–150 °С. О моновольфрамате кальция $CaWO_4$ см. *Кальция вольфраматы.*

Паравольфрамат аммония $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}]\cdot xH_2O$ – белые кристаллы; р-римость в воде (% по массе в расчете на безводную соль): 1,064 (17 °С), 4,341 (49 °С), 7,91 (70 °С). При 400–500 °С разлагается с образованием WO_3. Получают выпариванием конц. р-ров $(NH_4)_2WO_4$ или нейтрализацией этих р-ров до pH 7,0–7,4 (ниже 50 °С из р-ров выделяется соед. с x = 10, выше 50 °С – с x = 4).

Паравольфрамат натрия $Na_{10}[H_2W_{12}O_{42}]\cdot xH_2O$ – белые кристаллы; р-римость в воде (% по массе в расчете на безводную соль): 5,52 (12 °С), 17,94 (40 °С), 70,6 (102 °С). Получают нейтрализацией р-ров Na_2WO_4 (при осаждении на холоду выделяется соед. с x = 27, при 60–80 °С – с x = 24).

Моновольфраматы Ca и Na, паравольфрамат аммония – промежут. продукты в пронз-ве W и WO_3. Вольфраматы Na и K используют в пронз-ве вольфрамовых бронз (см. *Бронзы оксидные*). Моновольфраматы Mg, Cd и Zn входят в состав люминофоров. Ba_3WO_6 перспективен для изготовления термокатодов. Моновольфраматы РЗЭ (плавятся в интервале 1030–1580 °C) – компоненты лазерных материалов, моновольфраматы Cd и Tb – кристаллич. матрицы лазеров. Двойные В. щелочных металлов и РЗЭ – люминофоры.

Лит.: Мохосоев М. В., Шевцова Н. А., Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах, Улан-Удэ, 1977. См. также лит. при ст. *Вольфрам.* *А. Н. Зеликман.*

ВОЛЬФРАМОВЫЕ БРОНЗЫ, см. *Бронзы оксидные.*

ВОЛЬФРАМОВЫЕ КИСЛОТЫ, см. *Вольфраматы.*

ВОЛЬФРАМОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, содержат связь W—C. Помимо орг. лигандов, связанных с W через атом C, в состав молекул В. с. обычно входят также CO, фосфины, амины и др.

Исходным в-вом для синтеза В. с. служит гексакарбонил вольфрама $[W(CO)_6]$ (см. *Вольфрам, Карбонилы металлов*), в к-ром группы CO замещаются на олефины (в т. ч. циклические), ацетилены, аллильные и циклопентадиенильные лиганды, ароматич. углеводороды.

Олефиновые комплексы $[W(CO)_5L]$ и $[WL_2(CO)_4]$, где L – этилен, пропилен и др., получают при облучении УФ-светом смеси олефинов с $W(CO)_6$. Они неустойчивы; исключение – образующийся при нагр. $[W(CH_3CN)(CO)_5]$ с *транс*-стильбеном пентакарбонил (*транс*-стильбен)вольфрам $[W(CO)_5(C_6H_5CH{=}CHC_6H_5)]$ – стабильное оранжево-красное крист. в-во с т. пл. 135 °C. Устойчивость олефиновых комплексов увеличивается при замещении CO на фосфины.

Комплексы $[W(CO)_4L]$, где L – диен, и $[W(CO)_3L]$, где L – триен, значительно более устойчивы, чем олефиновые. Образуются они при взаимод. диенов и полиенов с $[W(CO)_6]$ или $W(CH_3CN)_3(CO)_3$.

Устойчивые на воздухе ацетиленовые комплексы $[WCO(RC{\equiv}CR')_3]$, где R, R' – H, C_2H_5, C_6H_5, получают при нагр. $[W(CH_3CN)_3(CO)_3]$ с ацетиленами.

Аллильные комплексы $[WHal(CO)_4(C_3H_5)]$ и $[WHal(CO)_2L(C_3H_5)]$, где L – 2,2'-дипиридил или 1,10-фенантролин, легко обменивают Hal на NCO^-, $C_6F_5S^-$ и др., а CO – на фосфины и пиридин. Их получают обычно взаимод. $[W(CO)_6]$ или $[W(CO)_4L]$ с аллилгалогенидами.

Один из наиб. важных циклопентадиенильных комплексов – бис[трикарбонил(циклопентадиенил)вольфрам] $[W(CO)_3(C_5H_5)]_2$ – твердые пурпурно-красные кристаллы, т. пл. 240–242 °C (с разл.). Хорошо раств. в полярных орг. р-рителях (напр., спиртах, кетонах), плохо – в неполярных (углеводороды, CCl_4). На воздухе устойчив. Получают взаимод. $[W(CO)_6]$ с циклопентадиеном при 280–350 °C в автоклаве в атмосфере инертного газа. Его гомологи типа $[W(CO)_2(C_5H_4R)]_2$ образуются при кипячении $[W(CO)_6]$ с фульвенами.

Из $[W(CO)_3(C_5H_5)]_2$ синтезированы многочисл. комплексы $[W(X)(CO)_3(C_5H_5)]$, где X – H, Cl, Br, I, HgR, CdR, ZnR, SiR_3, GeR_3, $Mn(CO)_5$, а также ряд аналогов циклопентадиенилкарбонильных В. с., в к-рых одна или две группы CO замещены на *n*-донорные лиганды (фосфиты, фосфины, изонитрилы и т. д.).

Среди ареновых комплексов наиб. значение имеют арентрикарбонильные соед. $[W(арен)(CO)_3]$, где арен – бензол, мезитилен и др. Это твердые желтые в-ва, устойчивые на воздухе, легко р-римые в полярных орг. р-рителях. При действии фосфинов и фосфитов (L) образуют $[WL_3(CO)_3]$. Ареновые комплексы получают обычно взаимод. арена с $[W(CO)_6]$ или с $[W(CH_3CN)_3(CO)_3]$ при нагр. в орг. р-рителе. Арентрикарбонильные соед. W применяются как катализаторы полимеризации олефинов, антидетонационные присадки к топливам, а также для нанесения вольфрамовых покрытий, в т. ч. при пронз-ве печатных электрич. схем в электронике.

π-Комплексы W без стабилизирующих лигандов типа CO или *n*-донорных молекул немногочисленны. Известны, напр., очень неустойчивые бисареновые, в частности бис(бензол)вольфрам $[W(C_6H_6)_2]$, а также циклопентадиенильные производные $[WX_2(C_5H_5)_2]$, где X – H, Hal, кислород-, серо- или азотсодержащие функц. группы (SR, OCOR и др.).

Соед., содержащие только σ-связанные лиганды, для W нехарактерны, хотя известны красный гексаметилвольфрам $[W(CH_3)_6]$ с т. пл. 30 °C и оранжево-корнчневый *гексакис*-(триметилсилилметил)дивольфрам $\{W_2[CH_2Si(CH_3)_3]_6\}$ с т. пл. 110 °C. В то же время хорошо изучены многочисл. σ-производные типа $[WR(CO)_3(C_5H_5)]$, где R – алкил, арил, алкенил, ацил и др., получаемые из $[W(CO)_3(C_5H_5)]_2$ по схеме:

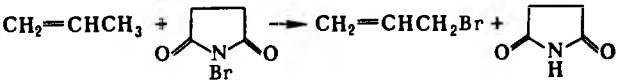
$$[W(CO)_3(C_5H_5)]_2 \xrightarrow{Na/Hg} [W(CO)_3(C_5H_5)]^-Na^+ \xrightarrow{R\,Hal} [WR(CO)_3(C_5H_5)] + NaHal$$

Карбеновые комплексы типа $[W\{{=}C(R)OR'\}(CO)_5]$ образуются при действии литийорг. соед. на $[W(CO)_6]$ с послед. алкилированием. Они стабильны, раств. в орг. р-рителях, вступают в р-ции замещения CO, присоединения по связи W=C, отщепления карбена, замещения R и R' и др. Наиб. интересна р-ция с $BHal_3$, т. к. в результате ее образуются карбиновые комплексы:

$$(CO)_5W{=}C(R)OR' + BHal_3 \rightarrow (CO)_4(Hal)W{\equiv}CR.$$

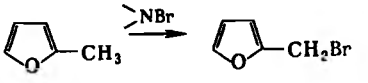
Лит.: Методы элементоорганической химии. Подгруппы меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца, под ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова, кн. 2, М., 1974, с. 644–91; Comprehensive organometallic chemistry, v. 3, Oxf.–N. Y.–[a. o.], 1982, p. 1255–1384. *В. С. Каганович.*

ВОЛЯ – ЦИГЛЕРА РЕАКЦИЯ, замещение атома H в α-положении или связи C=C на атом Br (аллильное бромирование) с помощью N-бромамидов или N-бромимидов (обычно N-бромсукцинимида), напр.:

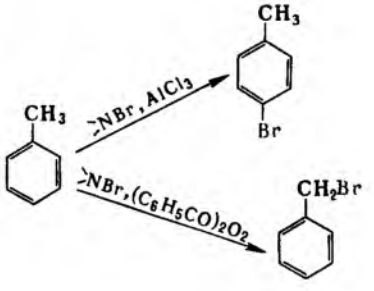


Р-цию проводят в кипящем CCl_4 в присут. бензоилпероксида или 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрила.

В.–Ц. р. применима к соед., у к-рых двойная связь находится в гетероцикле (алкилзамещенных тиофена, фурана, пиридина и др.), напр.:



Жирноароматич. соед. в присут. пероксидов бромируются в боковую цепь, а в присут. к-т Льюиса – в ядро, напр.:



В.–Ц. р. осуществляется по радикальному механизму по схеме:

$$HBr + \rangle NBr \rightarrow Br_2 + \rangle NH$$

$$Br_2 \rightleftarrows 2Br^{\cdot}$$

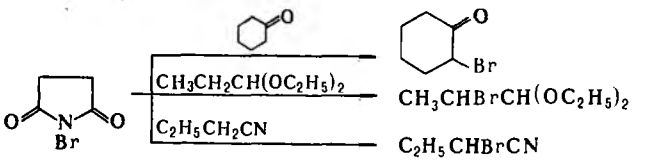
$$\dot{Br} + -CH_2CH=CH- \rightarrow -\dot{C}HCH=CH- + HBr$$

$$-\dot{C}HCH=CH- + Br_2 \rightarrow -CHBrCH=CH- + \dot{Br}$$

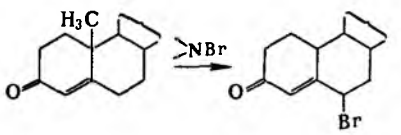
Следы HBr, необходимого для инициирования р-ции, всегда содержатся в бромирующем реагенте.

Побочные процессы – аллильная перегруппировка и бромирование двойной связи с образованием насыщ. дибромидов.

Активация α-положения может осуществляться не только двойной связью, но и нек-рыми функц. группами. Поэтому аналогично В.–Ц. р. протекает бромнрование кетонов (гл. обр. циклических), ацеталей, простых эфиров, нитрилов и тиоэфиров, напр.:



В α,β-ненасыщенных кетонах, имеющих метиленовые группы в α-положении как к карбонильной группе, так и к двойной связи, напр. в Δ^4-3-кетостероидах, бромируется преим. метиленовая группа в α-положении к двойной связи:



Р-ция открыта А. Волем в 1919. К. Циглер в 1942 усовершенствовал р-цию, предложив использовать в кач-ве бромирующего агента N-бромсукцинимид.

Лит.: Тереитьев А. П., Яновская Л. А., в кн.: Реакции и методы исследования органических соединиений, кн. 6, М., 1957, с. 7–342; Мачинская И. В., Бархаш В. А., там же, кн. 9, М., 1959, с. 287–381. *Н. А. Бумагин.*

ВОСКИ, исторически сложившееся название разных по составу и происхождению продуктов, преим. природных, к-рые по св-вам близки пчелиному В.

Природные В. Представляют собой пластичные легко размягчающиеся прн нагр. продукты, большинство из к-рых плавится в интервале 40–90 °С (см. табл.). Нек-рые В., напр. пчелиный и буроугольный, являются гетерогенными системами, в к-рых дисперсная кристаллич. фаза распределена в аморфной дисперсионной среде. В. не смачиваются водой, водонепроницаемы, обладают низкой электрич. проводимостью, горючи. Они не раств. в холодном этаноле, хорошо раств. в бензине, хлороформе, бензоле и днэтиловом эфире. Большинство прир. В. содержит сложные эфиры одноосновных насыщенных карбоновых к-т нормального строения и спиртов с 12–46 атомами С в молекуле. Такие В. по хим. св-вам близки к жирам (триглицеридам), но омыляются только в щелочной среде. Иногда прир. продукты, не содержащие сложные эфиры, напр. парафин, петролатум, церезин, наз. аналогами В. или воскоподобными материалами.

Пчелиный В. – смесь сложных эфиров (72%), насыщенных неразветвленных углеводородов C_{21}—C_{35} (12–15%) и карбоновых к-т C_{16}—C_{36} (15%), относит. кол-ва к-рых зависят от условий питания пчел и др. факторов. Получают переработкой сот, обрезков вощины и восковых наростов в ульях.

Шерстяной (шерстный) В. выделяется кожными железами овец в волосяную луковицу и обильно покрывает шерсть (в кол-ве 5–16% по массе). В его состав входят: сложные эфиры жирных к-т и высших спиртов, в т. ч. ланолинового $C_{11}H_{21}CH_2OH$; жирные к-ты (12–40%); спирты (44–45%); углеводороды (14–18%); стерины (холестерин, изохолестерин, эргостерин) в своб. виде и в виде сложных эфиров (10%). Получают из промывных вод шерстомоек или экстрагированием шерсти орг. р-рителями. После обработки щелочами, отбелки окислителями и адсорбентами получают очищенный шерстяной В. – ланолин. Последний в отличие от др. В. образует устойчивые эмульсин с водой, взятой в кол-ве, превышающем массу В. в 1,8–2 раза.

Спермацет содержится вместе со спермацетовым маслом в костных черепных углублениях нек-рых видов китов, особенно кашалотов. Состоит на 98% из цетина $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$. Спермацет отделяют от масла вымораживанием. Гидрируя спермацетовое масло, получают В., близкий по св-вам спермацету.

Китайский В. вырабатывается червецом Coccus ceriferus, к-рый обитает гл. обр. на китайском ясене и образует на нем восковой покров. Содержит сложный эфир гексакозановой к-ты $CH_3(CH_2)_{24}COOH$ и гексадеканового спирта $CH_3(CH_2)_{15}OH$ (95–97%), смолу (до 1%), углеводороды (до 1%) и спирты (до 1%).

Шеллачный В. содержится в прир. смоле – шеллаке (ок. 5%). В него входят 60–62% сложных эфиров, 33–35% спиртов, 2–6% углеводородов. Выделяют при охлаждении спиртового р-ра шеллака.

В. бактерий покрывает пов-сть кислотоупорных бактерий, напр. туберкулезных и лепры, обеспечивая их устойчивость к внеш. воздействиям. Содержит сложные эфиры мнколевой к-ты $C_{88}H_{172}O_4$ и α-эйкозанола $CH_3(CH_2)_{17}CHOHCH_3$, а также α-октадеканола $CH_3(CH_2)_{15}CHOHCH_3$.

В. сахарного тростника покрывает тонкой пленкой стебли растений. В него входят сложные эфиры (78–82%), насыщенные C_{14}—C_{34} и ненасыщенные C_{15}—C_{37} углеводороды (3–5%), насыщенные жирные к-ты C_{12}—C_{36} (14%)

СВОЙСТВА ВОСКОВ

Воск	Т. пл., °С	Число омыления	Кислотное число	Иодное число	Ацетильное число	Плотность, г/см³
			Животные воски			
Пчелиный	62–70	86–96	17–21	8–11	15	0,955–0,975
Шерстяной	31–42	82–140	3–4	15–47	—	0,924–0,960
Ланолин	35–37	85–100	1–2	15–18	—	0,940–0,970
Спермацет	41–49	121–135	0,5	2,6–3,8	2,6	0,905–0,960
Шеллачный	74–78	100–126	12,5–16	1,2	—	0,970–0,980
			Растительные воски			
Сахарного тростника	76–79	65–77	23–28	5–10	30–40	0,977
Карнаубский	83–91	73–86	1–8	8–13	55	0,990–0,999
Канделильский	65–69	46–65	15–16	14–37	—	0,969–0,993
Японский	50–56	207–237	20	4–15	27–31	0,975–0,990
			Ископаемые воски			
Торфяной	72–85	120–150	30–60	15–30	—	0,980–0,990
Буроугольный	85–90	80–120	20–40	10–25	—	0,990–1,000
Озокерит	58–100	0	0	0	0	0,850–0,950
Церезин	64–77	0	0	0	0	0,880–0,920

и спирты C_{24}—C_{34} (6–7%). При отжиме тростника ок. 60% В. переходит в сок. При очистке последнего В. выпадает в осадок, из к-рого его извлекают экстракцией орг. р-рителями.

Карнаубский В. покрывает листья пальмы Copernicia cerifera. Состоит на 80% из сложных эфиров триаконтанола $CH_3(CH_2)_{29}OH$ и тетракозановой $CH_3(CH_2)_{22}COOH$ и гексакозановой к-т. Содержит также 10% спиртов – октакозанола $CH_3(CH_2)_{27}OH$, гептакозанола $CH_3(CH_2)_{26}OH$, не встречающегося в остальных В., и др., а также 1–1,5% углеводородов, 0,5% фитостерина. Для получения В. листья пальмы высушивают, из них выколачивают порошок, к-рый вываривают в воде и выливают в формы. 2000 листьев дают ок. 16 кг В.

Пальмовый В. находится в углублениях кольчатого ствола восковой пальмы Ceroxilon ondlicoka, откуда его соскабливают. Состоит преим. из сложных эфиров гексакозановой к-ты с гексакозанолом $CH_3(CH_2)_{25}OH$ и триакоитанолом $CH_3(CH_2)_{29}OH$. Одно дерево дает ок. 12 кг В.

Канделильский В. извлекают из травы канделилы Pedilanthus Pavonis Boas, растущей в Мексике. С 1 га получают от 2 до 8 т В., к-рый содержит до 40% углеводородов.

Японский В. добывают из лакового дерева Rhus vernicifera, произрастающего в Японии и Китае. Содержит глицериды гексадекановой, октадекановой, эйкозановой $CH_3(CH_2)_{18}COOH$ и нек-рых дикарбоновых к-т, а также карбоновые к-ты и спирты. Получают вывариванием в воде мучнистой массы, образующейся при измельчении косточек плодов.

Торфяной В. получают экстракцией бензином при 80 °С верхового битуминозного торфа со степенью разложения не менее 30%, влажностью не более 50% и зольностью не более 8% с послед. отдувкой р-рителя. Полученный продукт содержит 60–75% воска и 25–40% смол; состоит из сложных эфиров (50–52%), карбоновых к-т (35–40%), углеводородов (5–7%) и спиртов (2–3%). Смолы из В. экстрагируют бензином, охлажденным до 0–5 °С. Нерастворимую часть промывают р-рителем, продувают острым паром и получают обессмоленный В. Различными методами очистки обессмоленного В. получают рафинированный В. Такой В. имеет кислотное число 160 и состоит на 97,5% из к-т C_8—C_{30}. Этерификацией его спиртами получают разл. виды этерифицированных В.

Буроугольный В. (монтан-воск) экстрагируют бензолом или бензином из бурого битуминозного угля. Удалением смолы путем ее экстракции р-рителем получают обессмоленный В., окислением последнего – рафинированный, этерификацией рафинированного В. одно-, двух- и многоатомными спиртами – этерифицированный В. По составу буроугольный В. близок торфяному и отличается от него меньшим содержанием низкомол. кислородсодержащих соединений.

Озокерит (горный, или минеральный, В.) – минерал из группы нефтяных битумов; генетически связан с месторождениями парафинистой нефти. По хим. составу – смесь твердых (49,5%) и жидких (45%) насыщенных углеводородов и смол (5,5%). Экстрагируют из руды тяжелым бензином (т. кип. 100–200 °С); оставшийся после отгонки р-рителя продукт фильтруют и отгоняют от него при 300 °С легкие фракции. Обработкой озокерита 95–98%-ной H_2SO_4 при 200 °С под давлением с послед. нейтрализацией известью и очисткой отбеливающей глиной получают церезин. Пром-сть СССР выпускает церезины марок 80, 75, 69 и 57 (цифры указывают т-ру каплепадения), к-рые представляют собой смесь насыщенных углеводородов $C_{37}H_{76}$—$C_{53}H_{108}$ гл. обр. изостроения.

Синтетические В. В зависимости от типа исходного сырья делят на частично и полностью синтетические.

В. частично синтетические получают окислением сырого монтан-воска смесью хромовой и серной к-т с послед. этерификацией продуктов окисления (восковых к-т) разл. гликолями. В эту группу также входят абрильские В. (смесь производных жирных к-т и алифатич. или ароматич. аминов) и В. на основе нефтяных и смоляных парафинов и их производных.

В. полностью синтетические получают по р-ции Фишера – Тропша действием H_2 на CO. Образующиеся продукты состоят гл. обр. из высших алканов. Широкое применение находят также В., состоящие из смеси полиолефинов (алкатены, виннотены, луполены) с мол. м. 2000–10 000, степенью кристалличности 10–85%, плотн. 0,9–0,94 г/см³, вязкостью расплава при 140 °С 0,085–1 кПа·с. В зависимости от мол. массы и кристалличности эти воски м. б. жидкими или твердыми.

В. применяют более чем в 200 отраслях народного хозяйства. Они входят в состав политур, защитных композиций для металлов, тканей, бумаги, кож, дерева; применяются в литейной пром-сти как компоненты составов для изготовления форм при литье по выплавляемым моделям, смазок форм при получении изделий из пенополиуретанов, как изолирующий материал, компоненты мазей в косметике и медицине и др.

Лит.: Ивановский Л. Е., Энциклопедия восков, пер. с нем., т. 1, Л., 1956; Торфяной воск и сопутствующие продукты, Минск, 1977; Белькевич П. И., Голованов Н. Г., Воск и его технические аналоги, Минск, 1980; Warth A. H., The chemistry and technology of waxes, 2 ed., N. Y., 1956; Včelák V., Chemie und Technologie des Montanwachses, Praha, 1959; Bennett H. H, Industrial waxes, v. 1–2, N. Y., 1975; Chemistry and biochemistry of natural waxes, ed. by P. E. Kolattukudy, Amst., 1976.

П. И. Белькевич, Л. А. Иванова.

ВОСПЛАМЕНЕ́НИЕ, начальная стадия *горения*, в течение к-рой энергия, подводимая к системе от внеш. источника, приводит к резкому ускорению хим. р-ции из-за прогрессивного накопления тепла (тепловое В.) или активных промежут. в-в (цепное В.). Возможны два предельных режима теплового В.: 1) самовоспламенение, при к-ром подводимое тепло успевает равномерно распределиться по всему реакц. объему; ускорение р-ции начинается в центре этого объема, где условия теплоотвода нанхудшие; 2) зажигание, к-рое происходит при столь интенсивном прогреве системы от внеш. источника, что подводимое тепло не успевает равномерно распределиться по всему объему и ускорение р-ции начинается в поверхностных слоях в-ва. Самовоспламенение обычно приводит к объемиому горению, зажигание – к волне горения. Аналогичные предельные режимы можно выделить и при цепном В.

Самовоспламенение. Тепловое самовоспламенение (Т. с.) характерно для р-ций с сильной завнсимостью скорости от т-ры и значит. тепловым эффектом. Выделяемое в ходе р-ции тепло частично рассеивается в окружающую среду путем теплоотвода, частично остается в системе. Если тепловыделение больше теплоотвода, т-ра системы прогрессивно повышается, что приводнт к очень быстрому хим. превращению всего исходного в-ва. Поэтому часто вместо термина «самовоспламенение» употребляют термин «тепловой взрыв».

Для Т. с. существуют т. наз. крнтич. параметры системы (св-ва исходного в-ва, размеры реакц. сосуда, характеристики теплообмена с окружающей средой и др.), при незначит. изменении к-рых обычные скорости р-ции резко, скачком увеличиваются до взрывных. Чаще всего Т. с. определяется критнч. т-рой или критнч. размером сосуда при фнксиров. значениях остальных параметров. Важная характеристика Т. с. – время индукции ($t_{инд}$), в течение к-рого т-ра достигает очень больших значений, а скорость р-ции становится максимальной. В случаях, когда скорость тепловыделения намного превосходит скорость теплоотвода (адиабатич. условия Т. с.), $t_{инд}$ минимально.

Т. с. прн равномерном распределении т-ры в реакц. объеме описывается теорией Н. Н. Семенова. Для р-цин нулевого порядка с энергией активации E, предэкспоненциальным множителем k_0 и тепловым эффектом на еднннцу объема Q соотношение между кол-вом накапливающейся в системе теплоты и т-рой T представляют в виде диаграммы (рис.). Скорость тепловыделения описывается кривой

$$q_+ = Qk_0e^{-E/RT},$$

а скорость теплоотвода – прямой

$$q_- = \frac{\alpha S}{V}(T - T_0),$$

где α – коэф. теплоотдачи, S и V – соотв. площадь пов-сти и объем реакц. сосуда, T_0 – т-ра окружающей среды, R – газовая постоянная. Если условия теплообмена между системой и средой таковы, что т-ра окружающей среды T'_0 и линия q'_- пересекает линию q_+, в системе устанавливается постоянная т-ра T_1, соответствующая обычным скоростям р-ции, т.е. тепловое самовоспламенение не наступает. Если же при любой т-ре теплоотвод меньше тепловыделения (прямая q''_-, $T_0 = T''_0$), происходит Т. с. Крнтнч. условие определяется касанием линий и выражается т. наз. критерием Семенова:

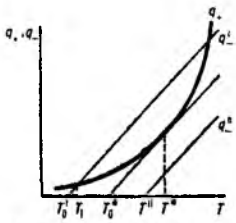


Диаграмма Семенова.

$$\mathrm{Se} = \frac{Qk_0EV}{\alpha SRT_0^2}e^{-E/RT_0}$$

При $\mathrm{Se} < 1/e$ Т. с. не происходит; при $\mathrm{Se} > 1/e$ р-ция протекает с самоускорением. Т. обр., $\mathrm{Se}^* = 1/e$ – критич. значение Se для р-ции нулевого порядка. Макс. разогрев системы, соответствующий критич. условиям, равен: $\Delta T^* = T^* - T_0^* = R(T_0^*)^2$, где T^* – т-ра, прн к-рой тепловыделение равно теплоотводу, а T_0^* – крнтнч. т-ра окружающей среды.

Теория Семенова хорошо опнсывает Т. с. в жидких ВВ при перемешиваннн, а также в др. конденснров. системах при слабом теплообмене с окружающей средой. Если теплообмен осуществляется лишь посредством теплопроводностн, крнтич. условне Т. с. определяется т. наз. критерием Франк-Каменецкого:

$$\mathrm{Fk} = \frac{Qk_0Er^2}{\lambda RT_0^2}e^{-E/RT_0},$$

где λ – коэф. теплопроводности. Критич. значение Fk^* завнсит от геометрнч. формы реакц. сосуда и кинетич. особенностей р-цин. В случае р-ции нулевого порядка Fk^* равно 0,88 для плоского реактора, 2,00 для бесконечного цилиндра н 3,32 для сферы.

Если до нек-рой высокой т-ры $T_{оч}$ нагрето не все в-во, а только его часть (очаг) с характерным размером $r_{оч}$, возникает т. наз. очаговое самовоспламенение. Соответствующее значение Fk^* зависит от величины $\theta_{оч}$, к-рая наз. температурным напором очага:

$$\theta_{оч} = \frac{E}{RT_0^2}(T_{оч} - T_н),$$

где $T_н$ – т-ра «холодной» части в-ва в начальный момент времени. Для сферич. очага при р-ции нулевого порядка $\mathrm{Fk}^* \approx 12{,}1(\ln\theta_{оч})^{0,6}$.

В газообразных н жндких ВВ вследствне предвзрывного разогрева возникает своб. конвекция, к-рая увелнчивает теплоотвод, приводя к увеличению Fk^* н $t_{инд}$.

Цепное самовоспламенение наблюдается в газовых системах прн разветвленных цепных р-циях (напр., окисленнн H_2, PH_3, CO, P, разложенни NCl_3, мн. р-цнях фторирования). Для таких р-ций концентрация активных центров (своб. радикалов) n изменяется во времени:

$$dn/dt = w_0 - (g - f)n,$$

где w_0, g н f – константы скорости соотв. зарождення, обрыва и разветвлення цепи. При $f < g$ устанавливается стационарная концентрацня n н р-ция протекает с малой скоростью. Прн $f > g$ n экспоненцнально растет н р-ция прогрессивно самоускоряется. Крнтич. условие: $f = g$. Константы f и g зависят от T и давлення p, формы н размеров реакц. сосуда, состояния его внутр. пов-сти и др. (см. *Цепные реакции*).

Зажигание. Происходит в результате нагревання в-ва от высокотемпературного источника тепла – накаленного тела, пламени, электрич. нскры и др. При этом р-ция может ускоряться как по тепловому, так и по цепному механнзму. Тепловой механизм зажигания нанб. изучен. Различают три стадии этого процесса: 1) в в-ве создается прогретый слой в осн. благодаря теплу от источника; тепловыделение вследствие хим. р-цин несущественно; 2) определяющее значение приобретает тепловыделение вследствие р-цин, н пронсходнт «срыв т-ры», т.е. прогрессивный саморазогрев прогретого слоя; по моменту срыва т-ры обычно фиксируют т. наз. время задержки зажигания $t_з$; 3) прогреваются соседние с прогретым слои в-ва, также в осн. вследствие тепловыделення в процессе р-цин, и формнруется волна горения. Если тепловой поток от источника настолько нитенсивен, что внеш. слои в-ва выжигаются, процесс затухает и зажигания не происходит. Если же от источника поступает огранич. кол-во тепла (в случаях импульсного подвода тепла, нагревания от накаленного тела конечных размеров, значительных теплопотерь в реагирующей системе), зажигание происходит лишь при определ. крнтич. условиях. Величина $t_з$ определяется теплофиз. параметрами источника, его геометрнч. формой и временем воздействия, св-вами системы (теплопроводностью, плотностью, теплоемкостью н др.), а также характеристиками р-цин – энергней активации, предэкспоненц. множителем, тепловым эффектом. Если в-во находнтся в жндкой или газовой фазе, важны также гидро- и газодинамнч. факторы.

Простейший теоретнч. случай – зажиганне накаленной плоской пов-стью («стенкой») с постоянной т-рой T_S неподвижного в-ва, занимающего объем полубесконечной протяженности. При этом $t_з$ зависит от начального перепада т-р $\theta_н = (E/RT_S^2)\cdot(T_S - T_н)$. Если T_S меньше термодинамич. т-ры горення $T_Г$, общее время выхода на стационарный режнм зажигання определяется в осн. временем прогрева в-ва, в течение к-рого его выгорание незначительно; при этом срыв т-ры происходит на нек-ром расстоянии от пов-стн. При $T_S > T_Г$ в-во выгорает вблизн стенки практнчески мгновенно.

Лит.: Мержанов А. Г., Аверсон А. Э., Современное состояние тепловой теории зажигания, М., 1970; Внлюнов В. Н., Теорня зажигання конденснрованных веществ, Новосиб., 1984. См. также лит. прн ст. *Горение*

В. В. Барзыкин.

ВОСПЛАМЕНЕ́НИЕ В ПОЖА́РНОМ ДЕ́ЛЕ, возникновение пламенного горения прн воздействии на горючую систему источника зажигания (это определенне отлнчается от принятого в научной литературе по горенню – см. *Воспламенение*). Воспламенение (В.) твердых горючнх материалов, склонных к тлению, наз. возгоранием. Источник зажнгания – нагретая пов-сть, открытое пламя, нскры, электрнч. дуга н т. п. Прн В. в-во нагревается локально (с пов-сти). В. обусловливается выделением из горючего материала (испарением в случае жндкости, газнфикацней прн налнчни твердого в-ва) газообразной горючей среды, а также энергней источника зажигания и характеризуется т-рой В. – наинизшей т-рой, прн к-рой в-во выделяет горючие пары или газообразные продукты разложения в кол-ве, достаточном для устойчивого диффузионного горения. Для характеристики горючих газов термин «т-ра В.» не применяется; В. газов определяется составом газовой смеси н типом источнника зажнгания. Т-ра В. обычно лишь на неск. градусов (для нек-рых в-в – на десятки градусов) превышает *вспышки температуру*.

Методы и аппаратура для измерения т-ры В. стандартизованы. Для жидкостей этот показатель определяется в открытом тигле, нспользуемом также для измерення т-ры вспышкн. Т-ру В. следует отличать от т-ры самовоспламенення, характеризующей возникновение горения в отсутствие источника зажигания (см. *Самовозгорание*). Эти т-ры разлнчаются на сотни градусов (табл. 1).

Т-ра В. твердых матерналов (табл. 2) определяется по миннм. т-ре горючего в-ва или окисляющей среды, при к-рой возникает пламенное горение. Для этого нагретый воздух пропускают через термостатируемый цилиндр, снабженный внеш. электрообогревом, в к-рый помещен образец с заданными размерами н плотностью укладки.

Табл. 1.–ТЕМПЕРАТУРЫ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ, САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ВСПЫШКИ НЕКОТОРЫХ ЖИДКОСТЕЙ

В-во	Т. воспл., °С	Т. самовоспл., °С	Т. всп., °С
Ацетон	– 9	465	– 18
Бензин «галоша»	– 17	350	– 17
Циклогексан	– 15	260	– 18
Толуол	7	536	4
Уайт-спирит	47	260	33
Бутиловый спирт	43	340	35
Этилцеллозольв	52	235	40

Табл. 2.–ТЕМПЕРАТУРЫ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

В-во	Т. воспл., °С	Т. самовоспл., °С
Древесина сосновая . .	236	405
Картон кровельный . . .	227	365
Поливинилбутираль . . .	315	395
Каучук бутадиен-стирольный .	220	400

Миним. энергия зажигания для наиб. распространенных горючих в-в – углеводородов составляет десятые доли МДж, для ряда иных в-в (H_2, бораны и др.) – сотые и даже тысячные долн МДж.

Пределы В. (правильнее – концентрац. пределы распространения пламени) – это предельные концентрации горючего в-ва в воздухе или др. окислит. среде, при к-рых еще возможно распространение пламени по всей горючей смеси от источника зажигания. Различают нижний (НКПВ) и верхний (ВКПВ) пределы, характеризуемые соотв. миним. и макс. содержанием горючего в-ва в смеси, к-рые выражаются в % по объему или в г/м^3. Пределы В. – важнейший показатель пожаровзрывоопасных св-в в-ва. По ним в соответствии с общесоюзными нормами и стандартами категорируют объекты по пожаро- и взрывоопасности, определяют миним. взрывоопасное содержание O_2 в горючей смеси (МВСК), флегматизирующие концентрации разбавителей и др.

Область В. – диапазон составов горючих смесей между НКПВ и ВКПВ. Смеси, относящиеся к этой области, взрывоопасны. Способностью образовывать указанные смеси с разл. окислителями обладают горючие газы и пары, а также взвеси измельченных твердых горючих материалов. Последние характеризуются НКПВ, поскольку смеси, отвечающие ВКПВ, практически никогда не образуются.

Согласно теории, разработанной Я. Б. Зельдовичем, пределы В. определяются тепловыми потерями из пламени и характеризуются предельной скоростью его распространения: $u_{пр} = u/\sqrt{e}$, где u – скорость пламени без тепловых потерь; e – основание натуральных логарифмов. Существенное влияние на распространение пламени в сравнительно медленно горящих т. наз. околопредельных газовых смесях оказывают естеств. конвекция и диффузия в зону р-ции недостающего компонента из свежей смеси. Естеств. конвекция, сопровождающая развитие пламенного очага (т. наз. термика), обусловливает искажение его первоначально сферич. формы и трехстадийный характер распространения, а также производит гасящее действие на пламя. Избират. диффузия способствует расширению области В. Пределы В. зависят от т-ры и давления. Область В. с повышением т-ры расширяется по линейному закону. Увеличение давления приводит к повышению ВКПВ углеродсодержащих соединений. Пределы В. в-в, не содержащих атомов углерода, а также НКПВ разл. соединений при возрастании давления не изменяются. При разбавлении для любых горючих смесей характерно наличие предела распространения пламени по давлению (10^3 Па – для углеводородов, 10^2 Па – для водорода).

Пределы В. находят экспериментально, а НКПВ также расчетным путем. Пределы В. газов определяют в стандартной стеклянной трубе диам. 50 мм и выс. 1500 мм при зажигании газов искрой у открытого нижн. конца по визуально наблюдаемому распространению пламени. При установлении пределов В. медленно горящих в-в и измерении флегматизирующих концентраций, когда значительно влияние своб. конвекции, используют цилиндр диам. 300 мм и выс. 700 мм. НКПВ аэрозолей определяют в стандартном приборе – стеклянном цилиндре, в к-ром навеска в-ва распыляется и зажигается электроспиралью (или пиротехн. таблеткой).

Наиб. просто НКПВ рассчитывают по ф-ле: НКПВ = $= 0{,}5C_{стех}$, где $C_{стех}$ – концентрация горючего в-ва в воздухе, соответствующая стехиометрич. соотношению компонентов горючей смеси. Более точно НКПВ (а также МВСК и флегматизирующие концентрации) углеводородов находят по спец. ф-лам. В случаях аэрозолей применяют след. ф-лы: для мелкодисперсных аэрозолей (частицы размером < 10 мкм) – НКПВ (г/м^3) $= 0{,}41$ М $\cdot$ НКПВ^п, для крупнодисперсных (> 40 мкм) – НКПВ $= 0{,}164$ М $\cdot$ НКПВ^п (где М – мол. масса в-ва, НКПВ^п – НКПВ пара в-ва, % по объему).

Лит.: Зельдович Я. Б., «Ж. эксперим. и теорет. физики», 1941, в. 1, с. 159–69; Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности. Справочник, под ред. И. В. Рябова, М., 1970; Моисахов В. Т., Методы исследования пожарной опасности веществ, 2 изд., М., 1979; Баратов А. Н. [и др.], «Пожарное дело», 1984, № 4, с. 24–26. *А. Н. Баратов.*

ВОСПЛАМЕНИТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ, смеси для поджигания пиротехн. составов (осветительных, зажигательных, дымовых, трассирующих, сигнальных и др.) и твердого ракетного топлива. Отличаются высокой теплотой сгорания, легко воспламеняются от инициирующего импульса, генерируемого электрозапалом. Содержат горючее (порошкообразный металл), окислитель (KNO_3, $KClO_4$, BaO_2, Fe_2O_3 и др.), связующее (каннфоль, каучуки, эпоксидные смолы и нек-рые др.). Наилучшее горючее для В. с. – Ti, Zr, Mg, B, наиб. часто употребляемый окислитель – KNO_3. Для поджигания ракетного топлива в составах используют также политетрафторэтилен. Примеры В. с.: Al, $KClO_4$ и связующее; Mg, политетрафторэтилен; B, KNO_3 и связующее; Ti, Si, Pb_3O_4; Zr, KNO_3.

Осн. требования к В. с.: легкость воспламенения от сравнительно небольшого теплового импульса; более высокая т-ра горения, чем т-ра воспламенения поджигаемого материала (не менее чем на 200 °С); устойчивость горения при изменении внеш. условий (перепады давления, т-ры); стабильность хим. состава и физ. св-в при длит. хранении. Зажигательное действие В. с. тем сильнее, чем выше т-ра их горения и чем больше на пов-сти поджигаемого материала остается шлаков от сгорания В. с.

В. с. производят в виде гранул, таблеток, шашек, иногда – в виде порошка или пасты, наносимой на пов-сть поджигаемого материала. Порошкообразные В. с. закладывают вместе с электрозапалом в матерчатые мешочки, размещаемые в углублении пиротехн. шашки. В ракетных двигателях таблетки В. с. вместе с электрозапалом помещают в отдельные корпуса. В зависимости от назначения В. с. его кол-во в изделии может колебаться от неск. г до неск. кг.

Лит.: Вспомогательные системы ракетно-космической техники, пер. с англ., М., 1970; Шидловский А. А., Основы пиротехники, 4 изд., М., 1973; Solid rocket motor igniters, ed. by R. B. Keller, Wash., 1971; Brauer K., Handbook of pyrotechnics, N. Y., 1974; McLain I. H., Pyrotechnics, Phil., 1980. *Н. А. Силин.*

ВОССТАНОВИТЕЛИ, в-ва, отдающие электроны в окислит.-восстановит. р-циях. Относит. восстановит. способность двух и более в-в определяется путем сравнения изменений энергии Гиббса ($\Delta G^0_р$) при р-циях этих в-в с одним и тем же окислителем, а в случае р-ций с участием простых в-в – энергией Гиббса образования ($\Delta G^0_{обр}$) продуктов окисления простого в-ва (оксидов, галогенидов и т. п.). Чем больше $\Delta G^0_р$ или абс. величина $\Delta G^0_{обр}$, тем более активным В. является данное в-во. Так, при обычных условиях в р-циях $nM + mM'F_n \rightarrow nMF_m + mM'$ кальций – более активный В. фторидов металлов ($\Delta G^0_{обр}$ CaF_2, отнесенная к одному атому фтора, $-584{,}2$ кДж/моль), чем

Mg (−535,5 кДж/моль) и Al (−477,1 кДж/моль), но менее активный, чем Li (для LiF $\Delta G^0_{обр}$ −588,0 кДж/моль). В случае электрохим. р-ций для сравнения восстановит. способности в-в используют стандартный *электродный потенциал* E^0. Чем больше абс. величина E^0 полуреакции восстановления с участием данного в-ва, тем более сильными восстановит. св-вами это в-во обладает.

К сильным В. принадлежат щелочные и щел.-зем. металлы, Al, Si, C, H_2 и ряд др. простых в-в, гидриды металлов и соед., содержащие неметаллы с отрицат. степенями окисления ($H_2\overset{-2}{S}$, $\overset{-3}{N}H_3$, $\overset{-2}{N}_2H_4$, $\overset{-3}{P}H_3$ и др.). Очень сильной восстановит. способностью обладают р-ры, содержащие своб. или сольватированные электроны, напр. аммиачные р-ры щелочных и щел.-зем. металлов (см. *Аммиак*), а также атомарный водород.

Существуют в-ва, к-рые в одной и той же окислит.-восстановит. р-ции являются одновременно и В., и окислителями. В молекуле таких в-в содержатся атомы, отдающие и присоединяющие электроны, напр.:

$$\overset{-3}{N}H_4\overset{+3}{N}O_2 \xrightarrow{3e} \overset{0}{N_2} + 2H_2O$$

$$2(H-\overset{-1}{O}-\overset{-1}{O}-H) \xrightarrow{e} 2H_2\overset{-2}{O} + \overset{0}{O_2}$$

В разл. процессах одни и те же в-ва могут быть В. или окислителями, напр. вода в р-циях:

$$H_2O(\text{В.}) + F_2 \rightarrow 2HF + 1/2O_2$$

$$4H_2O(\text{окислитель}) + 3Fe \rightarrow Fe_3O_4 + H_2$$

В. применяют: для восстановления Fe из руд (C, H_2, водяной и прир. газы, CO, пропан, бутан); при получении цветных и редких металлов в процессах *металлотермии* (C, Si, Al, Na, Ca, Mg, La); при выделении (цементации) цветных металлов из водных р-ров их солей (Fe, Zn); при получении металлов, их низших оксидов и галогенидов и при хим. осаждении металлов, нитридов и карбидов из газовой фазы (H_2, NH_3, CH_4 и др.); при проведении разл. хим. процессов в р-рах ($SnCl_2$, $FeSO_4$, H_2SO_3, N_2H_4, NH_2OH, HCOOH, H_2S и др.); в орг. синтезе (H_2, Na, Zn, $Li[AlH_4]$, $Na[BH_4]$, B_2H_6 и др.); как проявляющие в-ва в фотографии (гидрохинон, амидол, метол, фенидон и др.). В хим. источниках тока В. (Li, Na, Zn, нек-рые др. металлы, а также сплавы) входят в состав анодов.

Лит.: Тоуб М. Л., Механизмы неорганических реакций, пер. с англ., М., 1975, с. 181–82.

Э. Г. Раков, Б. Д. Степин.

ВОССТАНОВИ́ТЕЛЬНОЕ АМИНИ́РОВАНИЕ, см. *Амины.*

ВОССТАНОВЛЕ́НИЕ, см. *Окислительно-восстановительные реакции.*

ВРАЩА́ТЕЛЬНЫЕ СПЕ́КТРЫ, молекулярные спектры, обусловленные квантовыми переходами между дискретными вращат. энергетич. состояниями молекул. Наряду с *колебательными спектрами* и *электронными спектрами* возникают в результате взаимод. молекул с электромагн. излучением. В. с. экспериментально наблюдаются для достаточно легких молекул в-в в газовой фазе в длинноволновом ИК и микроволновом диапазонах, а также методом спектроскопии комбинац. рассеяния (КР). Т. наз. чисто вращательные спектры связаны с вращат. переходами между уровнями $E'_{вр}$ и $E''_{вр}$ при фиксированных электронном и колебат. состояниях молекулы. Они характеризуются частотами $\nu = (E'_{вр} - E''_{вр})/h$ в диапазоне 10^4–10^6 МГц или волновыми числами $\omega = \nu/c$, соотв. от единиц до сотен $см^{-1}$ (h – постоянная Планка, c – скорость света). Чисто вращат. спектры КР наблюдаются при облучении молекул видимым или УФ-излученнем с частотой ν_0; соответствующие разности волновых чисел $\Delta\bar{\omega}$, отсчитываемые от линии ω_0 рэлеевского рассеяния, имеют те же значения, что и волновые числа в чисто вращат. спектрах ИК и микроволнового диапазонов. При изменении электронного и колебат. состояний молекул всегда меняются и вращат. состояния, что приводит к появлению т. наз. вращательной структуры электронных и колебат. спектров в УФ-, ИК-областях и в колебательно-вращат. спектрах КР.

Для приближенного описания вращат. движения молекулы можно принять модель жестко связанных точечных масс, т. е. атомных ядер, размеры к-рых ничтожно малы по сравнению с самой молекулой. Массой электронов можно пренебречь. В классич. механике вращение жесткого тела характеризуется главными моментами инерции I_A, I_B, I_C относительно трех взаимно перпендикулярных главных осей, пересекающихся в центре масс. Каждый момент инерции $I = \sum_i m_i r_i^2$, где m_i – точечная масса, r_i – ее расстояние от оси вращения. Полный момент кол-ва движения G связан с проекциями момента на главные оси соотношением:

$$G^2 = G_A^2 + G_B^2 + G_C^2$$

Энергия вращения $E_{вр}$, являющаяся кинетич. энергией ($T_{вр}$), в общем случае выражается через проекции полного момента кол-ва движения и главные моменты инерции соотношением:

$$E_{вр} = T_{вр} = (1/2) \times (G_A^2/I_A + G_B^2/I_B + G_C^2/I_C)$$

Согласно квантовомех. представлениям, момент кол-ва движения молекулы может принимать только определенные дискретные значения. Условия квантования имеют вид:

$$G^2 = (h^2/4\pi^2)J(J+1); \quad G_z = (h/2\pi)K,$$

где G_z – проекция момента на нек-рую выделенную ось z; $J = 0, 1, 2, 3, \ldots$ – вращат. квантовое число; K – квантовое число, принимающее при каждом J $(2J+1)$ значений: $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots \pm J$.

Выражения для $E_{вр}$ различны для четырех осн. типов молекул: 1) линейных, напр. O=C=O, H—C≡C—H; частный случай – двухатомные молекулы, напр. N_2, HCl; 2) молекул типа сферич. волчка, напр. CCl_4, SF_6; 3) молекул типа симметричного волчка, напр. NH_3, CH_3Cl, C_6H_6; 4) молекул типа асимметричного волчка, напр. H_2O, CH_2Cl_2. Рассмотрим соответствующие типы В. с.

Линейные молекулы. Для них $E_{вр} = G^2/2I_B$, т. к. в этом случае один из главных моментов инерции равен нулю, а два других – для вращения относительно осей, перпендикулярных оси молекулы, – равны между собой (обозначаются I_B). Такие молекулы описываются моделью т. наз. жесткого ротатора – материальной точки с массой m, вращающейся по окружности радиуса r. В квантовомех. описании

$$E_{вр} = (h^2/8\pi^2 I_B)J(J+1) = hcBJ(J+1) = hcF(J),$$

где $F(J) = E_{вр}/hc$ (в $см^{-1}$) – вращат. терм, $B = h/8\pi^2 cI_B$ – т. наз. вращат. молекулярная постоянная. В частном случае двухатомной молекулы $I_B = \mu r^2$, где r – расстояние между атомными ядрами с массами m_1 и m_2, $\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2)$ – приведенная масса. Обычно молекулы характеризуют равновесными значениями параметров r (обозначают r_e), I_B и B, соответствующих минимуму потенциальной энергии; на практике из В. с. определяют параметры, несколько отличающиеся от равновесных. На рис. 1 показана система вращат. термов двухатомной молекулы.

Если линейная молекула полярна, т. е. обладает отличным от нуля электрич. дипольным моментом (напр., HCl, HCN), возможны переходы между соседними термами, для к-рых $\Delta J = 1$. Микроволновые В. с. линейных молекул (рис. 1, *а* и 2) представляют собой серию примерно равноотстоящих линий; общее выражение для их волновых чисел при указанном правиле отбора имеет вид:

$$\omega = 2B(J+1)$$

Спектры КР образованы переходами, для к-рых $\Delta J = 2$ (рис. 1, *б*). В этом случае $|\Delta\omega| = B(4J+6)$, причем J, как и в случае спектров поглощения, относится к нижнему из

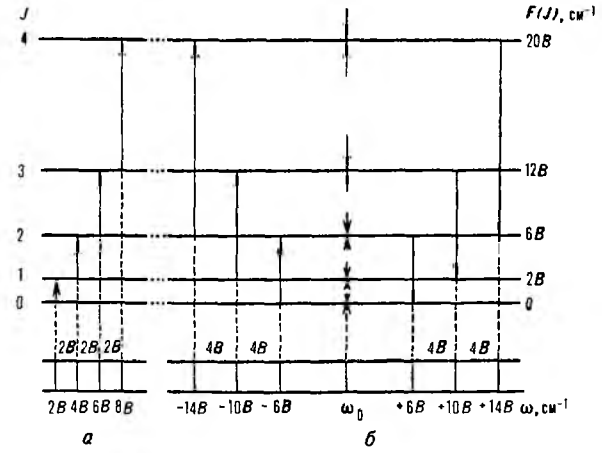


Рис. 1. Вращат. термы двухатомной молекулы, а также схемы образования чисто вращат. спектров поглощения (*а*) и спектров КР (*б*).

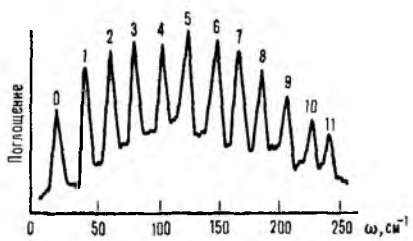


Рис. 2. Вращат. спектр поглощения молекулы HCl. Над пиками указано соответствующее квантовое число J уровня, с к-рого происходит переход.

двух уровней, между к-рыми происходит переход. Такие спектры характерны как для *полярных*, так и для *неполярных* молекул. Т. обр., по расстоянию между линиями В. с., равному в спектрах поглощения 2B, а в спектрах КР – 4B, определяют B, I_B и вращат. термы. Для двухатомных молекул из значений I_B находят межъядерное расстояние. В случае многоатомных молекул для определения всех межъядерных расстояний исследуют В. с. изотопных разновидностей молекулы. При этом в хорошем приближении считается, что при изотопном замещении меняются только массы ядер и, след., значения I_B и B, а межъядерные расстояния остаются неизменными.

Реальные молекулы не являются жесткими системами, при их вращении происходит, в частности, центробежное искажение структуры. Интенсивность линий В. с. определяется вероятностью *квантовых переходов* (зависит от волновых ф-ций состояний и операторов электрич. моментов) и заселенностью состояний, т. е. долей N_J молекул, находящихся в данном состоянии, относительно общего числа молекул N_0. Если при рассмотрении волновых ф-ций состояний учитывать влияние спинов ядер, то оказывается возможным объяснить особенности вращат. спектров КР центросимметричных линейных молекул (H_2, O_2, CO_2). Если ядерный спин равен нулю, каждый второй вращат. уровень не может быть заселен, напр. у молекулы O_2 – каждый уровень с четным J, и в спектре не будет половины (через одну) линий. При ядерном спине, не равном нулю, наблюдается чередование интенсивностей линий спектров КР. Напр., в случае H_2 (спин протона равен 1/2) отношение интенсивностей «четных» линий к «нечетным» равно 1 : 3, что соответствует соотношению *пара-* и *орто*-модификаций H_2.

Молекулы типа сферического волчка. В таких молекулах все главные моменты инерции одинаковы (обозначаются I_B); выражения для $E_{вр}$ в классич. теории и в квантовомех. описании такие же, как для линейных молекул. Однако чисто вращат. спектров у молекул рассматриваемого типа нет, поскольку они изотропны (обладают сфероидом поляризуемости) и не имеют дипольного момента. В таком случае переходы между вращат. термами запрещены как в спектрах поглощения, так и в спектрах КР. Однако соответствующие молекулярные параметры можно получать, изучая вращат. структуру колебат. и электронных спектров в-в в газовой фазе.

Молекулы типа симметричного волчка. В таких молекулах один главный момент инерции отличается от двух других, к-рые равны между собой: $I_A \neq I_B = I_C$ (предельный частный случай – линейные молекулы). Выражение для вращат. терма имеет вид:

$$F(J, K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2,$$

где вращат. постоянная $A = h/8\pi^2 cI_A$. Различают вытянутый симметричный волчок, когда $I_A < I_B = I_C$, и сплюснутый, когда $I_A > I_B = I_C$. В первом случае $(A-B) > 0$, т. е. при данном J с ростом абс. значения $K_{выт}$ энергия уровней растет, а во втором случае $(A-B) < 0$ и энергия с ростом $K^2_{спл}$ уменьшается. Поскольку по правилам отбора для таких молекул переходы возможны только без изменения квантового числа K, то из В. с. определяется лишь одна вращат. постоянная B и момент инерции $I_B = I_C$, а для определения I_A и геом. параметров необходимы дополнит. данные, напр. по изотопнозамещенным молекулам.

Молекулы типа асимметричного волчка. В этом случае все моменты инерции различны $I_A \neq I_B \neq I_C$, точного аналит. выражения для вращат. терма как ф-ции квантовых чисел нет, а система энергетич. уровней м. б. представлена как нечто промежуточное между случаями вытянутого и сплюснутого симметричных волчков. Сложность системы уровней и правил отбора приводит и к усложнению наблюдаемых В. с. Тем не менее для ряда молекул рассматриваемого типа, напр. SO_2, CH_2Cl_2, этиленоксида и др., проведен полный анализ В. с. и определены длины связей и валентные углы.

Значение и применения. В. с. высоко индивидуальны, что позволяет по неск. линиям отождествлять конкретные молекулы (конформации, изотопные разновидности и т. п.). Именно по В. с. открыто существование своб. молекул в межзвездном пространстве. По тонкой структуре В. с., вызванной колебательно-вращат. взаимод., можно определять потенциальные ф-ции внутр. вращения, инверсионного и др. типов внутримол. движений с большими амплитудами (см. *Нежесткие молекулы*). Совр. техника (двойной оптико-микроволновой резонанс с использованием лазеров) позволяет наблюдать чисто вращат. переходы в высоковозбужденных (электронных и колебательных) состояниях молекул, т. е. изучать по В. с. св-ва молекул в этих состояниях. Исследование параметров спектральных линий (уширение, сдвиг частоты) дает сведения о *межмолекулярных взаимодействиях*.

При наложении внешнего электрич. или магн. поля происходит расщепление вращат. уровней энергии молекул; соотв. усложняются правила отбора и В. с. Появляется возможность получения дополнит. информации, в частности об электрич. дипольных и квадрупольных моментах, магн. моментах и анизотропии магн. восприимчивости молекул. В. с. парамагнитных молекул можно наблюдать избирательно в смеси с др. молекулами.

Определяемые из В. с. молекулярные постоянные позволяют найти вращат. сумму (сумму по состояниям) $Q_{вр}$ – одну из главных составляющих полной суммы по состояниям, к-рая необходима для расчета термодинамич. ф-ций в-в и констант равновесия хим. р-ций в газовой фазе (см. *Статистическая термодинамика*).

Спектрометры высокого разрешения позволяют измерять очень тонкие расщепления В. с. молекул и определять молекулярные параметры с высокой точностью. Так, длины связей находят по В. с. с точностью до тысячных долей нм, валентные углы – до десятых градуса. Микроволновая спектроскопия наряду с газовой *электронографией* – осн. метод изучения геометрии молекул. Все шире применяется для этих целей также лазерная КР-спектроскопия и Фурье-спектроскопия.

Лит.: Герцберг Г., Спектры и строение двухатомных молекул, пер. с англ., М., 1949; его же, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, пер. с англ., М., 1949. *Ю. А. Пентин.*

ВРЕ́ВСКОГО ЗАКО́НЫ, описывают зависимость состава равновесных жидкой и паровой фаз двойных систем от т-ры (давления). Основываются на общих термодинамич. соотношениях, устанавливающих условия равновесия в двухфазных системах, частным случаем к-рых является равновесие жидкость–пар. При выводе В. з. сделан ряд допущений, в частности предполагается, что поведение газовой фазы близко к поведению идеального газа. Поэтому В. з. справедливы только для области т-р и давлений, значительно удаленной от критич. точки равновесия жидкость–пар в данной системе.

Первый В. з.: при данном составе жидкой фазы равновесная с ней газовая фаза с увеличением т-ры (давления) обогащается тем компонентом, для к-рого больше парциальная мольная теплота испарения. Приближенно вместо парциальной мольной теплоты испарения данного компонента можно использовать теплоту испарения чистого в-ва.

Второй В. з.: в азеотропной смеси с максимумом на изотерме зависимости общего давления от состава (минимумом на изобаре т-р кипения) при повышении т-ры (давления) возрастает концентрация компонента с большей парциальной мольной теплотой испарения. В азеотропной смеси с минимумом общего давления (максимумом т-ры кипения) при повышении т-ры (давления) возрастает концентрация компонента с меньшей парциальной мольной теплотой испарения. Этот закон особенно важен при разработке процессов азеотропной ректификации.

Третий В. з.: при изменении т-ры в системах, для к-рых на кривой зависимости общего давления от состава имеется максимум (на кривой т-р кипения – минимум), состав пара, находящегося в равновесии с р-ром постоянного состава, и состав азеотропной смеси изменяются в одном направлении (вдоль линий *AB* и *LM* на рис. *а*); если же кривая общего давления имеет минимум (кривая т-р кипения – максимум), то при изменении т-ры состав пара, находящегося в равновесии с р-ром постоянного состава, и состав азеотропной смеси изменяются в противоположных направлениях (вдоль линий *AB* и *LM* на рис. *б*).

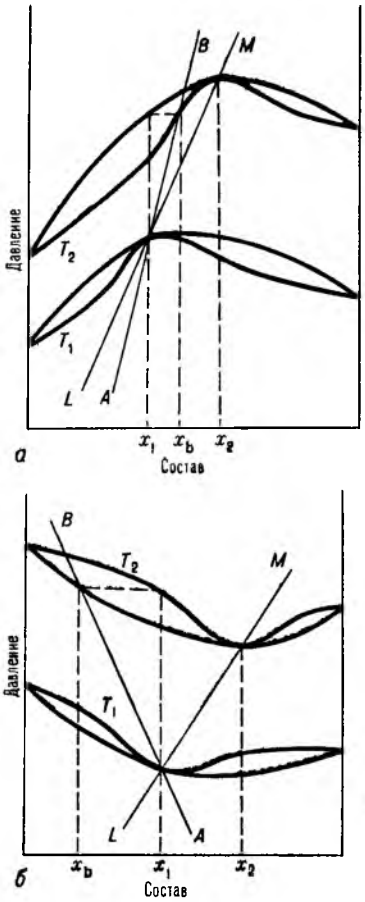


Диаграмма равновесия жидкость–пар для двойных систем с положит. (*а*) и отрицат. (*б*) азеотропами; T_1 и T_2 – т-ры, x_1 и x_2 – составы, соответствующие азеотропным смесям, x_b – состав пара при T_2, равновесного жидкой смеси состава x_1. Линия *AB* – изменение состава пара с т-рой, линия *LM* – изменение состава азеотропа с т-рой.

Законы были сформулированы М. С. Вревским в 1911 на основе эксперим. исследований и широко используются при разработке процессов разделения жидких смесей и очистки в-в.

Лит.: Вревский М. С., Работы по теории растворов, М.–Л., 1953; Когаи В. Б., Гетерогенные равновесия, Л., 1968, с. 114–26; Хазанова Н. Е., Системы с азеотропизмом при высоких давлениях, М., 1978. *Н. Е. Хазанова.*

ВСЕСОЮ́ЗНОЕ ХИМИ́ЧЕСКОЕ О́БЩЕСТВО именн Д. И. Менделеева (ВХО), научное об-во, находящееся в ведении Всесоюзного совета науч.-техн. об-в при Всесоюзном центр. совете профессиональных союзов. Организовано в 1932 по постановлению 6-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии как добровольное объединение химиков. ВХО – преемник Русского хим. об-ва, основанного при Петербургском ун-те в 1868 (первый президент – Н. Н. Зинин) и преобразованного в 1878 в Русское физ.-хим. об-во. ВХО совместно с АН СССР и др. организациями проводит Менделеевские съезды по общей и прикладной химии, организует конкурсы научных и производственно-техн. работ своих членов. С 1965 Президиум ВХО вместе с Президиумом АН СССР присуждает победителям конкурса Золотую медаль им. Д. И. Менделеева. ВХО насчитывает ок. 520 тыс. членов (1986). Оно имеет свои печатные органы – «Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева» (6 номеров в год) и журнал «Каучук и резина» (12 номеров в год), издаваемый совместно с Министерством нефтехим. и нефтеперерабатывающей промсти СССР.

Лит.: Козлов В. В., Всесоюзное химическое общество им. Д. И. Менделеева. 1868–1968, М., 1971.

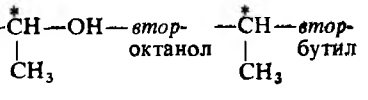
ВСПЫ́ШКИ ТЕМПЕРАТУ́РА, самая низкая т-ра жидкого горючего в-ва, при к-рой в условиях спец. испытаний над его пов-стью образуются пары или газы, способные вспыхивать в воздухе от источника зажигания; устойчивого горения при этом не возникает. В. т. характеризует температурные условия, при к-рых горючее в-во становится огнеопасным в открытом сосуде или при разливе. В. т. применяют для оценки кач-ва нефтепродуктов, при классификации горючих жидкостей по воспламеняемости (см. *Горючесть*), а также учитывают при категорировании произ-в по взрывной, взрывопожарной и пожарной опасности. Под В. т. взрывчатых в-в понимают т-ру самовоспламенения при периоде индукции 5 с.

В. т. измеряют в приборах закрытого и открытого типов. Осн. части любого прибора: сосуд (тигель) объемом до 100 мл, нагревательное устройство и газовая горелка для зажигания паров. Жидкость, помещенную в сосуд, нагревают с определенной скоростью, периодически зажигают выделяющиеся пары и визуально оценивают результаты зажигания. В.т., измеренная в приборе открытого типа, как правило, выше: для жидкостей с т. кип. до 100 °С на 1–3 °С, до 250 °С на 10–15 °С. Низкокипящие горючие жидкости имеют обычно низкие В. т. (от – 45 до 0 °С), напр. для диэтилового эфира – 43 °С, для ацетона – 18 °С, высококипящие жидкости – высокие В. т., напр. 198 °С для глицерина, 107 °С для децилового спирта.

Результаты расчета В. т. индивидуальных в-в и нек-рых горючих смесей близки к эксперим. данным. Наиб. точны расчетные ф-лы, устанавливающие взаимосвязь т-р вспышки и кипения.

Лит.: Монахов В. Т., Методы исследования пожарной опасности веществ, 2 изд., М., 1979; Корольченко А. Я., Либерман М. Д., Расчет температуры вспышки химических веществ, в кн.: Пожаровзрывоопасность веществ и материалов, в. 1, М., 1978, с. 57–75. *А. Я. Корольченко.*

ВТОР... (сокращение слова «вторичный»), составная часть названий орг. соединений или углеводородных радикалов, содержащих вторичный атом углерода, т. е. атом, связанный с 2 углеводородными остатками, напр.:



(вторичные атомы помечены звездочкой).

ВТОРО́Е НАЧА́ЛО ТЕРМОДИНА́МИКИ, устанавливает существование *энтропии* как ф-ции состояния макроскопич. системы и вводит понятие абс. термодинамич. т-ры. Утверждает, что все процессы, протекающие с конечной скоростью, в принципе необратимы, и дает термодинамич. критерии для определения направленности процессов. Вместе с *первым началом термодинамики* – основа классич., или феноменологич., термодинамики, к-рую можно рассматривать как развитую систему следствий этих двух начал.

Существует неск. разл. формулировок В. н. т. и способов его обоснования, однако все они взаимосвязаны и в конечном счете эквивалентны. В частности, В. н. т. можно формулировать как невозможность создания вечного двигателя второго рода – устройства, в к-ром рабочее тело совершало бы в периодич. цикле работу, находясь в тепловом контакте с одним источником теплоты (В. Оствальд, 1888). Во всех реальных тепловых двигателях превращение теплоты в работу обязательно сопровождается передачей определенного кол-ва теплоты окружающим телам и изменением их термодинамич. состояния, т. е. необратимо. Согласно В. н. т., необратимость того или иного процесса означает, что систему, в к-рой произошел процесс, невозможно вернуть в исходное состояние без к.-л. изменений в окружающей среде. Процессы, допускающие возвращение в исходное состояние как самой системы, так и внеш. среды без к.-л. изменений в них, наз. обратимыми. Обратимы лишь квазистатич. процессы, представляющие собой непрерывную последовательность состояний равновесия и протекающие бесконечно медленно. Все естеств. процессы, происходящие с конечными скоростями, необратимы; они протекают самопроизвольно в одном направлении. Помимо перехода теплоты в работу в циклич. процессах, необратимыми являются, напр., процессы выравнивания т-ры (теплопроводность) или концентрации компонентов системы (диффузия), хим. р-ции.

Согласно наиболее общей формулировке В. н. т., бесконечно малое кол-во тепла δQ, переданное системе в обратимом процессе, отнесенное к абс. т-ре T, является полным дифференциалом ф-ции состояния S, наз. энтропией. Для обратимых процессов $\delta Q/T = dS$; для необратимых $\delta Q/T < dS$. Для любых процессов (обратимых и необратимых) В. н. т. может быть обобщено записью $dS \geqslant \delta Q/T$. В изолированных (замкнутых) системах $\delta Q = 0$ и $dS \geqslant 0$, т. е. возможны лишь процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии (закон возрастания энтропии). В состоянии равновесия энтропия изолированной системы достигает максимума и никакие макроскопич. процессы в такой системе невозможны.

Первое начало термодинамики, представляющее собой закон сохранения энергии для систем, в к-рых происходят тепловые и мех. процессы, не позволяет судить об эволюции термодинамич. системы. Значение В. н. т. состоит в том, что оно позволяет выделить фактически возможные в системе процессы из всех допускаемых первым началом и определить состояние термодинамич. равновесия системы, в к-ром никакие макроскопич. процессы без изменения внеш. условий невозможны. Сочетание В. н. т. в форме $\delta Q \leqslant T dS$ с первым началом $dU = \delta Q - \delta A$, где δA – совершенная системой работа, приводит в общем случае необратимых процессов к неравенству: $dU \leqslant TdS - \delta A$. Это неравенство позволяет устанавливать направление протекания самопроизвольных (необратимых) процессов в закрытых системах и критерии равновесия при постоянных значениях любой из пар параметров состояния: T, p; T, V; S, p; S, V. Так, в системах, находящихся при постоянных T и p, процессы самопроизвольно идут в направлении убыли энергии Гиббса $G = U + pV - TS$, а в состоянии равновесия энергия Гиббса достигает минимума. Это относится, в частности, к хим. р-циям, растворению, изменениям агрегатного состояния и др. превращениям в-в. Последовательное применение В. н. т. к неравновесным системам и протекающим в них необратимым процессам составляет содержание *термодинамики необратимых процессов*.

Статистич. физика связывает энтропию с вероятностью осуществления данного макроскопич. состояния системы. Для системы из N частиц, обладающей энергией E, энтропия определяется как логарифм статистич. веса Ω данного равновесного состояния: $S = k \ln \Omega(E, N)$, т. е. числá квантовых состояний в узком интервале ΔE вблизи значения E (k – постоянная Больцмана). Возрастание энтропии изолированной системы обусловлено ее переходом из менее вероятного в более вероятное состояние. Иными словами, эволюция такой системы осуществляется в направлении наиб. вероятного распределения энергии по отдельным частицам или подсистемам (см. *Статистическая термодинамика*). Одиако вследствие флуктуаций, обусловленных хаотич. движением образующих систему частиц, возможен переход системы из более вероятного в менее вероятное состояние; при этом энтропия системы уменьшается. Наличие флуктуаций приводит к тому, что закон возрастания энтропии выполняется только в среднем для достаточно большого промежутка времени.

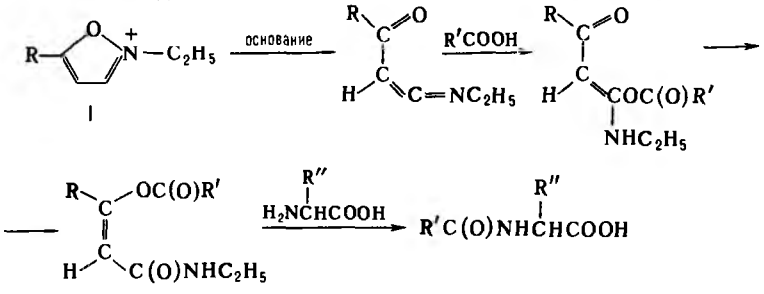
Само название «В. н. т.» и исторически первая его формулировка (1850) принадлежат Р. Клаузиусу; последующие формулировки связаны с именами У. Томсона, В. Оствальда, С. Карно, Л. Больцмана. Буквальное применение В. н. т. к Вселенной как целому привело Р. Клаузиуса к ошибочному выводу о неизбежности «тепловой смерти» Вселенной после достижения ею максимума энтропии.

Лит. см. при статьях *Статистическая термодинамика, Химическая термодинамика.*

В. А. Михайлов.

ВУ́ДА СПЛАВ, см. *Свинца сплавы.*

ВУДВОРДА РЕАКТИВ (К-реагент Вудворда), мол. м. 253,28; бесцв. кристаллы (ф-ла I, R = *м*-$C_6H_4SO_3^-$); т. пл. 206–208 °С (с разл.); $\lambda_{макс}$ 283 нм, ε_{283} $22{,}5 \cdot 10^3$; раств. в воде (1 г в 10 мл), плохо – в орг. р-рителях. Используется как конденсирующий агент при создании амидной связи в пептидном синтезе:



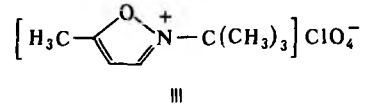
I

II

Образующиеся сложные эфиры енолов (ф-ла II) неустойчивы, поэтому их используют не выделяя из реакц. среды. В. р. позволяет получать конечные продукты с хорошим выходом и не загрязненные примесями.

В. р. получают р-цией 5-фенилизоксазола с хлорсульфоновой к-той с послед. этилированием образующегося 5-фенилизоксазолий-3′-сульфоната фторборатом триэтилоксония.

Реже применяют модифицированный В. р. (т. наз. Л-реагент Вудворда, ф-ла III), образующий устойчивые сложные эфиры енолов, к-рые м. б. выделены и использованы самостоятельно для наращивания полипептидной цепи.



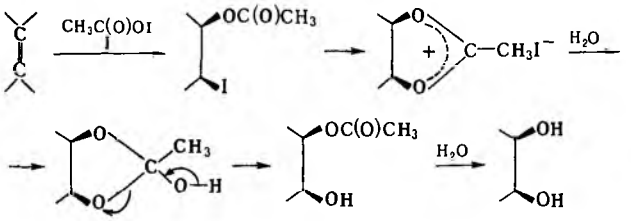
III

Реактивы синтезированы Р. Вудвордом в 1961.

Лит.: Woodward R. [a. o.], «Tetrahedron», 1966, suppl. № 8, pt 1, p. 321–46.

В. В. Баев.

ВУ́ДВОРДА РЕА́КЦИЯ, окисление алкенов в *эритро*-гликоли действием I_2 и CH_3COOAg:



Процесс осуществляют в водном р-ре уксусной к-ты при комнатной т-ре или нагревании. Из серебряной соли и I_2 первоначально образуется ацилгипоиодит, или комплекс Симонини (ф-ла I), к-рый присоединяется к алкену.

Р-цию используют для получения алициклич. гликолей, в т. ч. для гидроксилирования стероидов; наиб. эффективно ее применение для синтеза гликолей из алкенов с длинной углеродной цепью.

Р-ция открыта Р. Вудвордом в 1954.

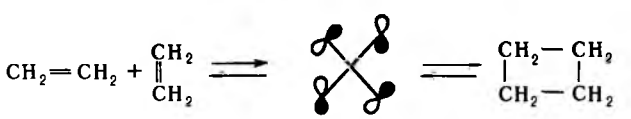
При проведении р-ции в инертных р-рителях (в сухом бензоле, эфире и др.) с использованием бензоата Ag и I_2 образуются *трео*-гликоли (р-ция Прево).

Лит.: Гаистон Ф. Д., в кн.: Успехи органической химии, пер. с англ., т. 1, М., 1963, с. 130–35; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 124–25; Cambie R. [a. o.], «Austral. J. Chem.», 1982, v. 35, № 10, p. 2111–130.

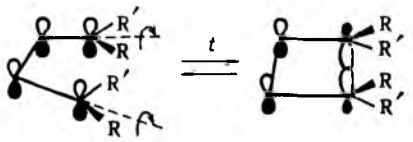
Г. Л. Мищенко.

ВУ́ДВОРДА – ХО́ФМАНА ПРА́ВИЛА, предсказывают стереохим. направление и предпочтительные условия согласованных перициклич. р-ций, т. е. р-ций, протекающих без участия промежут. продуктов (см. *Перициклические реакции*). Для них справедлив сформулированный Р. Вудвордом и Р. Хофманом принцип сохранения орбитальной симметрии: согласованные р-ции, в к-рых заполненные молекулярные орбитали исходных реагентов и продуктов полностью соответствуют друг другу по св-вам симметрии (коррелируют между собой), протекают легче, чем р-ции, в к-рых указанное соответствие нарушается. Конкретизация этого принципа приводит к В.–Х. п.

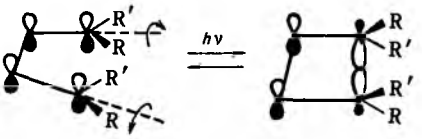
Применение В.–Х. п. основано на выделении в реагентах и продуктах перициклич. р-ций орбиталей тех связей и групп, к-рые непосредственно включены в процессы разрыва старых и образования новых связей и образуют в переходном состоянии циклич. систему. Для описания стереохимии р-ции вводится дополиит. характеристика. Процесс, в к-ром одновременно образуются (или разрываются) связи с одной стороны плоскости молекулы, наз. супраповерхностным (обозначается *s*). Если эти связи в переходном состоянии расположены по разные стороны плоскости молекулы, р-цию относят к антараповерхностному типу (*a*). Напр., циклодимеризация этилена через переходное состояние с взаимно перпендикулярным расположением реагирующих молекул относится к *s,a*-присоединению:



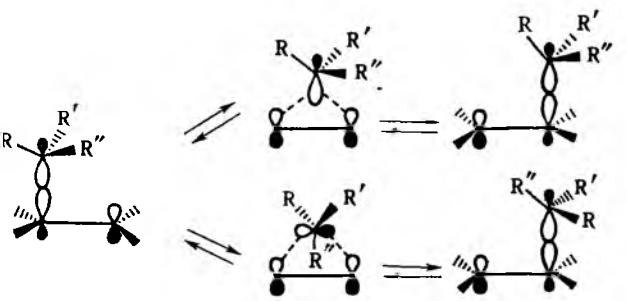
Также м. б. классифицированы электроциклич. р-ции и сигматропные перегруппировки. Напр., электроциклич. замыкание производных 1,3-бутадиена в циклобутены, осуществляющееся в условиях термич. превращения конротаторным путем (т. е. вращением концевых групп в одну сторону), описывается как *s,a*-циклоприсоединение:



Аналогичное превращение, реализуемое фотохимически через возбужденное состояние и идущее в этих условиях дисротаторным способом (т. е. вращением концевых групп в противоположные стороны), соответствует *s,s*-циклоприсоединению:



В случае 1,2-сигматропного смещения алкильной группы в карбкатионе $RR'R''CCH_2CH_2^+$ перегруппировке с сохранением конфигурации мигрирующего центра соответствует *s,s*-циклоприсоединение, процессу с обращением конфигурации – *s,a*-циклоприсоединение:



Осн. метод теоретич. анализа перициклич. р-ций – построение корреляц. диаграмм, при помощи к-рых устанавливаются соответствия по симметрии между орбиталями исходных реагентов и продуктов. Путь сближения реагентов (или отдельных связей для случая внутримол. превращения) определяет симметрию переходного состояния, в рамках к-рой устанавливаются корреляции между орбиталями реагентов и продуктов. В р-циях, разрешенных принципом сохранения орбитальной симметрии, все заполненные орбитали реагентов трансформируются в заполненные орбитали продуктов. Невыполнение этого условия – корреляция с антисвязывающими (т. е. энергетически невыгодными) орбиталями продуктов – означает симметрийный запрет р-ции в данном электронном состоянии.

Пример корреляц. диаграмм приведен на рис. Орбитали реагентов и продуктов классифицируются как симметричные *S* и антисимметричные *A* по отношению к элементам симметрии, сохраняющимся в ходе р-ции. Таковыми являются проходящие через центр связи $C_2—C_3$ ось симметрии второго порядка для конротаторного пути и плоскость симметрии для дисротаторного. Корреляц. линии, связывающие орбитали, показывают, что требования сохранения орбитальной симметрии выполняются для осн.

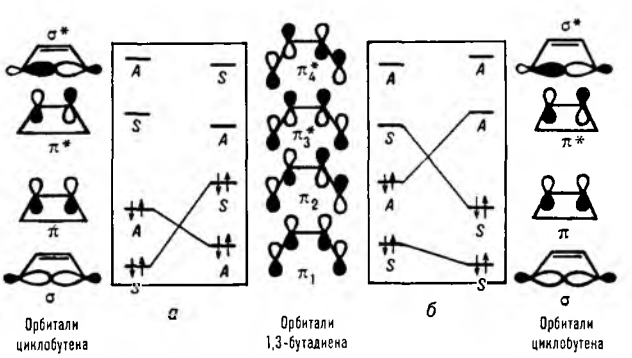


Рис. Корреляционная диаграмма превращения 1,3-бутадиена в циклобутен; *а* – конротаторный путь, *б* – дисротаторный путь.

состояния только в случае конротаторного процесса. Для дисротаторного орбиталь π_2 1,3-бутадиена переходит в антисвязывающую орбиталь π^* циклобутена. Последняя м. б. заселена электронами только в возбужденном состоянии, поэтому дисротаторная р-ция разрешена только в возбужденном состоянии и реализуется фотохимически. Указанные предсказания полностью соответствуют эксперим. данным для разл. производных 1,3-бутадиена и циклобутена.

Анализ корреляц. диаграмм разл. типов перициклич. р-ций позволил сформулировать В.–Х. п., определяющие возможность процесса в зависимости от общего числа электронов во взаимодействующих орбиталях и стереохимии сближения. В табл. 1–3 суммированы В.–Х. п. для циклоприсоединения, электроциклич. и сигматропных р-ций соответственно.

Табл. 1.–РАЗРЕШЕННЫЕ ПО ОРБИТАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ОБЩЕГО ЧИСЛА π-ЭЛЕКТРОНОВ

Стереохимия присоединения	Термич р-ция	Фотохим. р-ция
s, s; a, a	4q + 2	4q
s, a	4q	4q + 2

Табл. 2.–РАЗРЕШЕННЫЕ ПО ОРБИТАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ ЭЛЕКТРОЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ОБЩЕГО ЧИСЛА π-ЭЛЕКТРОНОВ

Тип замыкания цикла	Термич. р-ция	Фотохим р-ция
Конротаторный (*s, a*)	4q	4q + 2
Дисротаторный (*s, s*)	4q + 2	4q

Табл. 3.–ПРАВИЛА ВУДВОРДА–ХОФМАНА ДЛЯ СИГМАТРОПНЫХ МИГРАЦИЙ АЛКИЛЬНЫХ И ИЗОЭЛЕКТРОННЫХ ИМ ГРУПП

Число электронов	Полиен			Термически разрешенная р-ция
	нейтральный	катион	анион	
4q	1,(4q – 1)	1,4q	1,(4q – 2)	*s, a*, сохранение конфигурации *s, s*, обращение конфигурации
4q + 2	1,(4q + 1)	1,(4q + 2)	1,4q	*s, s*, сохранение конфигурации *s, a*; обращение конфигурации

В случае димеризации этилена общее число π-электронов равно 4 (система 4q, q = 1). Следовательно (см. табл. 1), для этой р-ции *s,s*-присоединение должно реализоваться фотохимически, что и наблюдается экспериментально. Для *s,s*-присоединения 1,3-бутадиена и этилена (диеновый синтез) число π-электронов равно 6 (система 4q + 2, q = 1) и, следовательно, предпочтительно термич. превращение.

Для всех видов перициклич. р-ций справедливо обобщенное В.–Х. п.: в основном электронном состоянии разрешены по симметрии р-ции, для к-рых общее число $(4q + 2)_s$ и $(4q)_a$ компонент нечетное. Для разрешенных по симметрии фотохим. р-ций указанное число – четное. Напр., для конротаторного *s,a*-замыкания 1,3-бутадиена имеется одна компонента (4q + 2, q = 0) и р-ция относится к типу термически разрешенных.

Принцип орбитальной симметрии не имеет исключений, однако В.–Х. п. не являются абсолютными, и ряд р-ций, запрещенных по симметрии, практически вполне реализуем. Однако в этом случае они почти всегда осуществляются как постадийные, т. е. несогласованные процессы.

Кроме В.–Х. п. существуют другие подходы к теоретич. анализу перициклич. р-ций, напр. *граничных орбиталей теория*. Как и В.–Х. п., они основаны на анализе топологии (узловых характеристик) циклич. системы взаимодействующих орбиталей реагентов в переходном состоянии.

Лит.: Вудворд Р., Хоффман Р, Сохранение орбитальной симметрии, пер. с англ., М., 1971; Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М., Теория строения молекул, Электронные оболочки, М., 1979. *В. И. Минкин.*

ВУЛКАНИЗА́Т, то же, что *резина*.

ВУЛКАНИЗА́ЦИЯ, *технол. процесс, в к-ром пластичный* каучук превращается в резину. В результате В. фиксируется форма изделия и оно приобретает необходимые прочность, эластичность, твердость, сопротивление раздиру, усталостную выносливость и др. полезные эксплуатационные св-ва.

С *хим.* точки зрения В.–соединение («сшивание») гибких макромолекул каучука в трехмерную пространств. сетку (т. наз. вулканизационную сетку) редкими поперечными хим. связями. Образование сетки происходит под действием спец. хим. агента или (и) энергетич. фактора, напр. высокой т-ры, ионизирующей радиации. Поперечные связи ограничивают необратимые перемещения макромолекул при мех. нагружении (уменьшают пластич. течение), но не изменяют их способности к высокоэластич. деформации (см. *Высокоэластическое состояние*). Степень сшивания (густоту сетки поперечных связей) характеризуют равновесными модулями растяжения или сдвига, к-рые определяют при сравнительно небольших деформациях, равновесным набуханием в хорошем р-рителе, а также содержанием макромолекул, оставшихся в сшитом образце вне сетки (золь-фракция).

Структура вулканизационной сетки. Механизм вулканизации. Вулканизац. сетка имеет сложное строение. В ней наряду с узлами, в к-рых соединяются две макромолекулы (тетрафункциональные узлы), наблюдаются также полифункциональные узлы (соединение в одном узле неск. макромолекул). Св-ва сеток зависят от концентрации поперечных хим. связей, их распределения и хим. строения, а также от средней мол. массы и ММР вулканизуемого каучука, разветвленности его макромолекул, содержания в сетке золь-фракции и др. Оптимальная густота сетки достигается при участии в сшивании всего 1–2% мономерных звеньев макромолекулы. Дефектами сетки м. б. своб. концы макромолекул, *не вошедшие в нее, но к ней присоединенные*; сшивки, соединяющие участки одной и той же цепи; захлесты или переплетения цепей и т. д.

Поперечные хим. связи – мостики образуются под действием разл. агентов В. и представляют собой фрагменты молекул самого агента. От хим. состава этих мостиков зависят мн. эксплуатац. характеристики резин, напр. сопротивление термоокислит. старению, скорость накопления остаточных деформаций в условиях сжатия при повыш. т-рах, стойкость к действию агрессивных сред. Влияние хим. состава и длины поперечных связей на прочность резин при обычной т-ре надежно не установлено.

Строение сетки вулканизатов, наполненных технич. углеродом (сажей), сложнее, чем ненаполненных, из-за сильного физ и хим. взаимод. каучука с наполнителем. Для таких вулканизатов количеств. связь между параметрами сетчатой структуры и эксплуатац. характеристиками до сих пор не найдена. Однако существуют разнообразные качеств. и полуколичеств. зависимости, к-рые широко используют для разработки рецептур резин и прогнозирования их поведения при В.

На практике, чтобы обеспечить высокую производительность оборудования, стремятся к миним. продолжительности В., но в условиях, обеспечивающих эффективную переработку смесей и получение резин с наилучшими св-вами. Весь процесс принято подразделять на три периода: 1) индукционный; 2) период формирования сетки; 3) перевулканизация (реверсия). По продолжительности индукц. периода, когда измеримое сшивание не наблюдается, определяют стойкость резиновой смеси к преждевременной вулканизации (подвулканизации). Последняя затрудняет переработку смеси и приводит к ухудшению кач-ва изделий. Этот период особенно важен при В. многослойных изделий, т. к. с увеличением его продолжительности усиливаются слипание отдельных слоев смеси при формировании изделия и совулканизация слоев.

Завершению периода формирования сетки соответствует оптимум вулканизации – время, за к-рое обычно до-

стигается образование вулканизата с наилучшими св-вами. Технически важная характеристика – плато вулканизации, т.е. отрезок времени, в течение к-рого значения измеряемого параметра, близкие к оптимальным, изменяются сравнительно мало. К перевулканизации приводит продолжение нагревания резины после израсходования агента В. Перевулканизация проявляется в дальнейшем повышении жесткости вулканизата (напр., при В. полибутадиена, сополимеров бутадиена со стиролом или акрилонитрилом) или, наоборот, в его размягчении (при В. полиизопрена, бутилкаучука, этилен-пропиленового каучука). Эти изменения св-в связаны с термической перестройкой вулканизац. сетки, термич. и термоокислит. превращениями макромолекул.

Элементарные р-ции, протекающие при В., определяются хим. строением каучука и агента В., а также условиями процесса. Обычно, независимо от характера этих р-ций, различают 4 стадии В. На первой, охватывающей в основном индукц. период, агент В. переходит в активную форму: в результате его р-ции с ускорителями и активаторами процесса образуется т. наз. действительный агент В. (ДАВ). [Применение сравнительно стабильных компонентов вулканизующей системы обусловлено необходимостью относительно длительного (до одного года) их хранения на резиновых заводах, а также сохранения в течение нек-рого времени пластичности резиновой смеси, поскольку в противном случае исключается возможность формования изделия.]

Собственно сшивание охватывает две стадии: а) активацию макромолекул в результате их р-ции с ДАВ, приводящей к образованию полимерного своб. радикала, полимерного иона или активного промежут. продукта присоединения агента В. к макромолекуле; б) взаимод. двух активированных макромолекул (или активированной и неактивированной) с образованием поперечной связи. На 4-й стадии происходит перестройка «первичных» поперечных связей в термически и химически более устойчивые структуры; при В. каучуков спец. назначения, напр. полисилоксановых или фторкаучуков, этой цели служит отдельная технол. операция – выдержка в воздушных термостатах.

Специфич. особенности рассмотренных р-ций – высоковязкая среда, а также большой избыток каучука по сравнению с кол-вом агента В. (обычно 1–5% от массы каучука). Большинство агентов В. плохо растворимо (твердые в-ва) или плохо совместимо (жидкости) с каучуком; поэтому для равномерного диспергирования агента В. в среде каучука в виде частиц (капель) минимально возможного размера применяют спец. диспергаторы, являющиеся ПАВ для данной системы. Хорошим диспергатором служит, напр., стеарат цинка, к-рый образуется в резиновой смеси при р-ции стеариновой к-ты с ZnO, применяемыми в кач-ве активаторов серной В. Присутствие полярных группировок в макромолекуле, полярных нерастворимых в-в в резиновой смеси и ряд др. факторов способствует локальному концентрированию даже р-римых в каучуке агентов В. Вследствие этого р-ции, обусловливающие В., идут частично как гомогенные (растворенный ДАВ), а частично как гетерогенные [р-ции на границе раздела каучук – частица (капля) ДАВ]. Полагают, что гетерогенные р-ции приводят к образованию сетки с узким ММР отрезков макромолекул между сшивками, благодаря чему повышаются эластичность, динамич. выносливость и прочность вулканизатов. Статистич. распределение поперечных связей, характерное для гомогенных р-ций, предпочтительнее при получении уплотнит. резин, наиб. важное св-во к-рых – малое накопление остаточных деформаций при сжатии.

Поскольку от доли гетерог. р-ций зависит строение вулканизац. сетки, св-ва вулканизатов определяются не только механизмом хим. р-ций, но и размером и распределением дисперсных частиц агента В. и ДАВ в каучуке, интенсивностью межмол. взаимод. на межфазной границе и др. Влияние этих факторов проявляется при смешении каучука с ингредиентами и переработке резиновой смеси. Поэтому св-ва вулканизата зависят от «предыстории» конкретного образца.

Технология вулканизации. Вулканизующие системы. Большинство резиновых смесей подвергается В. при 130–200 °С в спец. агрегатах (прессы, автоклавы, форматоры-вулканизаторы, солевые ванны, котлы, литьевые машины и др.) с применением разнообразных теплоносителей (перегретый водяной пар, горячий воздух, электрообогрев и др.). Герметики, резиновые покрытия и др. часто вулканизуют ок. 20 °С («холодная» В.).

Круг агентов вулканизации довольно широк, а выбор их определяется хим. строением каучука, условиями эксплуатации изделий и приемлемым технол. способом проведения В. Для диеновых каучуков (гомо- и сополимеров изопрена или бутадиена) наиб. широко применяют т. наз. серную вулканизацию. Ее используют в произ-ве автомобильных покрышек и камер, мн. видов резиновой обуви, РТИ и др. Мировое потребление серы для В. превышает 100 тыс. т/год (среднее ее содержание в резиновой смеси составляет 1,5% по массе).

Наиб. важные компоненты серной вулканизующей системы – ускорители вулканизации; варьируя их тип и кол-во (при обязательном присутствии активатора В. – смеси ZnO со стеариновой к-той), удается в широких пределах изменять скорость В., структуру сетки и св-ва резин. Именно хим. строение ускорителя определяет скорость образования и реакц. способность ДАВ. В случае серной вулканизации он представляет собой полисульфидное соединение ускорителя (Уск) типа Уск – S_x – Уск или Уск – S_x – Zn – S_y – Уск. В результате р-ций ДАВ с α-метиленовыми группами или (и) двойными связями макромолекулы образуются поперечные связи, содержащие один или неск. атомов серы.

В пром-сти в кач-ве ускорителей серной В. наиб. широко (70% общего объема потребления этих ингредиентов) применяют замещенные тиазолы и сульфенамиды. Первые, напр. 2-меркаптобензотиазол, дибензотиазолилдисульфид, обеспечивают широкое плато В. и высокое сопротивление резин термоокислит. старению. Сульфенамиды, напр. N-циклогексил-2-бензотиазолилсульфенамид (сульфенамид Ц), морфолилтиабензотиазол (сульфенамид М), уменьшают склонность смесей к преждевременной В., улучшают формуемость смесей и монолитность изделий, задерживают побочные процессы (напр., деструкцию и изомеризацию каучука).

В присут. ускорителей из группы тиурамов, напр. тетраметилтиурамдисульфида, дипентаметилентиурамтетрасульфида, получают резины с повыш. теплостойкостью. Эти соединения, обеспечивающие высокую скорость серной В., способны вулканизовать диеновые каучуки и без элементной серы. Еще большее ускорение В. наблюдается при использовании т. наз. ультраускорителей – дитиокарбаматов и ксантогенатов. В присут. первых (диметилдитиокарбамат Zn, диэтилдитиокарбамат диэтиламина) резиновые смеси м.б. вулканизованы в течение короткого времени при 110–125 °С. Водорастворимые представители этой группы соединений, напр. диметилдитиокарбамат Na, используют для В. латексных смесей и нек-рых резиновых клеев. Ксантогенаты, напр. бутилксантогенат Zn, применяют гл. обр. в клеевых композициях, вулканизующихся при 20–100 °С.

Первые введенные в практику ускорители серной В. – альдегидамины (продукты конденсации анилина с альдегидами) и гуанидины (гл. обр. дифенилгуанидин) – характеризуются замедленным действием. Благодаря этому они удобны при получении эбонитов и массивных изделий. Дифенилгуанидин, кроме того, широко применяют в комбинации с тиазолами для повышения активности последних; разработано большое число двойных систем ускорителей, к-рые обеспечивают более эффективную В., чем каждый из них в отдельности.

Для эффективного уменьшения склонности к подвулканизации резиновых смесей с серной вулканизующей системой

применяют замедлители подвулканизации – N-нитрозодифениламин, фталевый ангидрид, N-циклогексилтиофталимид. Действие этих ингредиентов сводится к уменьшению скорости р-ций компонентов вулканизующей системы с каучуком или между собой при образовании ДАВ.

С целью получения резин со спец. св-вами в пром-сти расширяется применение таких агентов В., как орг. пероксиды, алкилфеноло-формальд. смолы, олигоэфиракрилаты и др. непредельные соединения, орг. полигалогенпроизводные, нитрозосоединения и др. Растет также интерес к В. под действием радиац. излучения и других физ. факторов. Пероксидные и радиац. резины отличаются повыш. теплостойкостью и улучшенными диэлектрич. св-вами; резины, вулканизованные алкилфеноло-формальд. смолами, – высокой стойкостью к перегретому пару.

В. каучуков, содержащих в макромолекуле функц. группы, возможна также с помощью соединений, вступающих с этими группами в хим. р-ции. Так, винилпиридиновые каучуки вулканизуются полигалогенпроизводиыми, галогенсодержащие каучуки (полихлоропрен, хлорсульфированный полиэтилен, хлорбутилкаучук, фторкаучуки) – диаминами и полиолами, уретановые – диизоцианатами.

Лит.: Гофманн В., Вулканизация и вулканизующие агенты, пер. с нем., Л., 1968; Блох Г. А., Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров, Л., 1978; Доицов А. А., Процессы структурирования эластомеров, М., 1978; Догадкин Б. А., Доицов А. А., Шершнев В. А., Химия эластомеров, 2 изд., М., 1981; Донцов А. А., Шершнев В. А., «ЖВХО им. Д. И. Менделеева», 1986, т. 31, № 1. *А. А. Донцов.*

ВЫМОРАЖИВАНИЕ, выделение в твердом виде компонента р-ра или газовой смеси при охлаждении. Т-ра, при к-рой происходит В., определяется составом р-ра (газа) и концентрацией его компонентов.

В. используют, напр., для выделения кристаллов $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ из р-ров после разложения прир. фосфатов азотной к-той в произ-ве нитрофоски. При этом р-р поступает в систему кристаллизаторов, где охлаждается до -10 или $-5\,^\circ C$ рассолом, циркулирующим по змеевикам, или при непосредств. контакте с охлаждающей жидкостью, не смешивающейся с р-ром.

В. используют для концентрирования р-ров. Процесс включает кристаллизацию р-рителя, отделение кристаллов и их плавление. В результате исходный р-р разделяется на концентрат и р-ритель. Концентрирование методом В. применяется в хим. технологии для произ-ва солей из прир. сырья, в пищ. пром-сти для получения соков, концентратов чая, пива и т. п.

С помощью В. деминерализуют (опресняют) соленые воды. При охлаждении соленой воды ниже т-ры замерзания в ней образуются кристаллы льда, к-рые после отделения, промывки и плавления дают опресненную воду. Охлаждение производят жидкостью через стенку кристаллизатора или в условиях непосредств. контакта с хладагентом – газообразным или жидким (при пониж. давлении и т-ре тройной точки).

В. используется для осушки и очистки воздуха (газов) в спец. переключающихся вымораживателях. Охлаждение осуществляется жидким хладагентом или газообразными продуктами разделения. Водяной пар и CO_2 при охлаждении конденсируются или кристаллизуются из воздуха, образуя иней. В. применяется в произ-ве CO_2 из дымовых газов, а также O_2, N_2 и др. газов из воздуха (см. *Воздуха разделение*).

Лит.: Колодин М. В, Опреснение воды замораживанием, Ашх., 1977; Орехов И. И., Обрезков В. Д., Холод в процессах химической технологии, Л., 1980; Пап Л., Концентрирование вымораживанием, М., 1982. *Е. И. Тауфман.*

ВЫПАРИВАНИЕ, осуществляют для концентрирования р-ров, выделения растворенного в-ва или получения чистого р-рителя. В. подвергают преим. водные р-ры нелетучих или малолетучих в-в.

В. происходит благодаря подводу теплоты извне (чаще всего используют водяной пар давлением до 1,2 МПа, к-рый наз. греющим, или первичным) и непрерывному удалению образующегося при кипении р-ра пара, наз. вторичным (при отборе на сторону наз. экстра-паром). Движущая сила В. – разность т-р греющего пара и кипящего р-ра, наз. полезной ($\Delta t_{пол}$). Она всегда меньше разности между т-рами первичного и вторичного паров, т. к. р-р кипит при более высокой т-ре, чем чистый р-ритель. Указанное различие в т-рах ($\Delta_т$), наз. физ.-хим. (концентрационной, температурной) депрессией, определяется хим. природой р-ра и часто достигает больших значений, возрастая с увеличением концентрации и внеш. давления. Напр., в случае В. воды при 760 мм рт. ст. 50%-ный водный р-р NaOH кипит при $142{,}2\,^\circ C$ ($\Delta_т = 42{,}2\,^\circ C$), 75%-ный р-р NaOH – при $192\,^\circ C$ ($\Delta_т = 92{,}0$). Т-ра кипения р-ра повышается также из-за более высокого давления в р-ре, чем в паровом пространстве. Одна из главных причин повышения давления – гидростатич. давление р-ра, или т. наз. гидростатич. депрессия, к-рая в среднем составляет $\Delta_г = 1-3\,^\circ C$.

Для проведения процесса применяют выпарные аппараты (В. а.), работающие под атмосферным и избыточным (до 0,6 МПа) давлением или разрежением (до 0,008 МПа). При работе под избыточным давлением повышается т-ра кипения р-ра, поэтому возможности данного способа ограничены св-вами р-ра и т-рой теплоносителя. Разрежение в В. а. создается в результате конденсации вторичного пара в спец. конденсаторах, охлаждаемых водой или исходным р-ром, и удаления неконденсирующихся газов с помощью вакуум-насоса. В. в условиях разрежения позволяет снизить т-ру кипения р-ра; применяется для коицентрирования термочувствит. р-ров, напр. лизина, послеспиртовых бард гидролизных произ-в, а также высококипящих р-ров, напр. H_2SO_4.

В зависимости от способа нагревания концентрируемого р-ра В. а. делят на поверхностные (теплота передается от теплоносителя к р-ру через стенку) и контактные, в к-рых происходит непосредственное соприкосновение теплоносителя с р-ром.

Поверхностные выпарные аппараты. Наиб. распространены В. а. с трубчатыми греющими камерами. В таких аппаратах р-р находится в трубном, а греющий пар – в межтрубном пространстве. Осн. достоинства: интеисивная теплопередача, многократное использование теплоты вторичного пара, высокая степень чистоты целевого продукта, возможность создания аппаратов большой единичной мощности, легкость удаления инкрустирующих отложений с поверхности кипятильных труб. Различают В. а. с многократной циркуляцией р-ра (естественной и принудительной) и однократной – т. наз. однопроходные, или пленочные.

Движение р-ра в В. а. с естественной циркуляцией (рис. 1, *а*, *б*, *в*) осуществляется благодаря разности плотностей парожидкостной смеси в зоне кипения и р-ра вне ее (рис. 1, *б*) или вследствие увлечения жидкости всплывающими пузырьками пара (аппараты с кипением р-ра в трубах камеры). Эти аппараты применяют для маловязких (η до 6–8 мПа·с) р-ров. Осн. характеристики: скорость циркуляции р-ра обычно не более 1,0–1,5 м/с, $\Delta t_{пол} = 15-25\,^\circ C$, пов-сть нагрева до 630 м^2, коэф. теплопередачи 1,2–1,8 кВт/(м$^2 \cdot$К), продолжительность работы между промывкой или мех. очисткой 3–4 сут. Достоинство – отсутствие расхода электроэнергии; недостаток – зависимость интенсивности В. от тепловой нагрузки, к-рая снижается при загрязнении пов-сти нагрева.

В аппаратах с вынесенной зоной кипения (рис. 1, *а*, *б*) над греющей камерой установлена дополнит. подъемная труба (труба вскипания), к-рая обеспечивает высокую скорость естественной циркуляции. Кипение происходит в трубе (поскольку труба заполнена р-ром, давление в греющих трубах выше, чем насыщенного вторичного пара при т-ре р-ра, на величину массы гидростатич. столба парожидкостной смеси). Эти аппараты предназначены для р-ров плохо растворимых в-в, к-рые при концеитрировании выпадают в осадок и образуют на пов-сти нагрева значит. слой накипи (NaCl, Na_2CO_3, $CaCO_3$ и др.), а также при опреснении морской воды. Для насыщ. р-ров хорошо растворимых со-

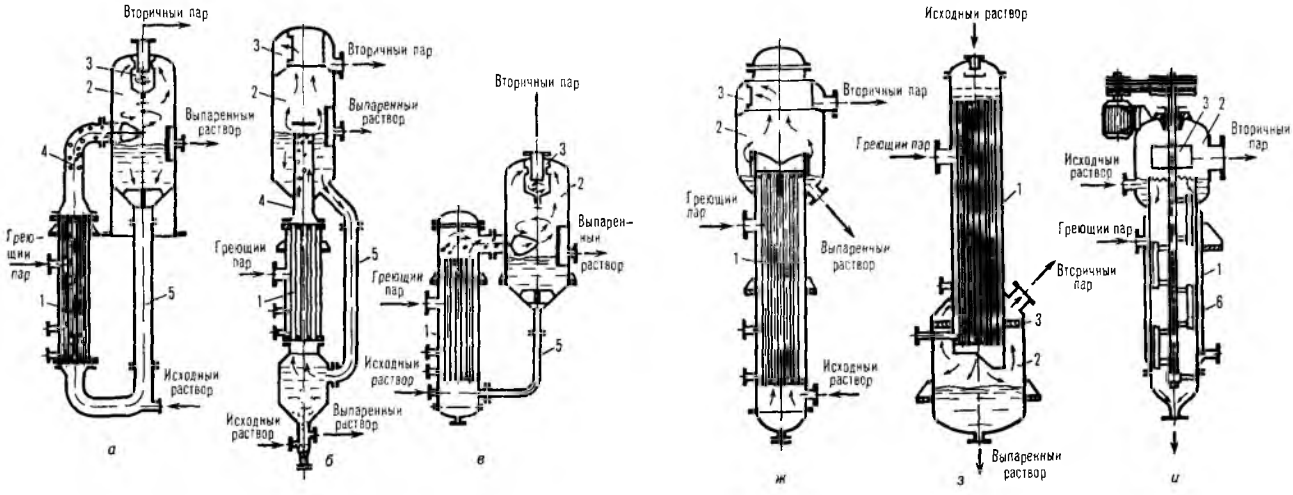
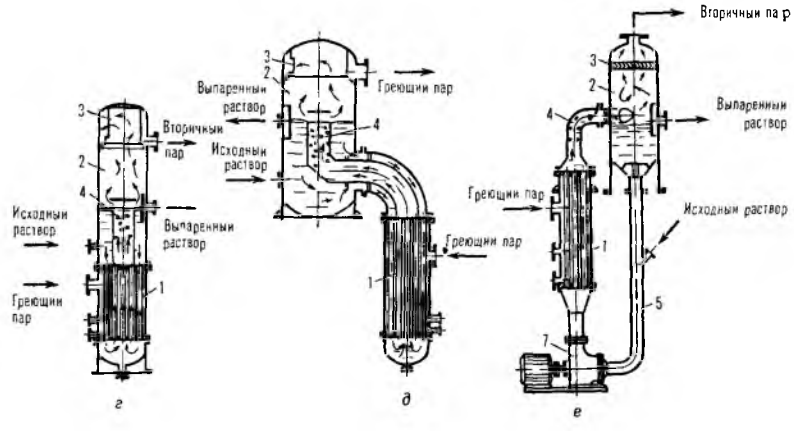


Рис 1. Поверхностные выпарные аппараты *а, б, в* – с естественной циркуляцией; *г, д* – с двухходовой греющей камерой; *е* – с принудительной циркуляцией, *ж, з, и* – пленочные, *1* – греющая камера; *2* – сепаратор, *3* – брызгоуловитель, *4* – труба вскипания; *5* – циркуляционная труба, *6* – ротор; *7* – осевой насос.



лей, не выпадающих при концентрировании в осадок и не образующих накипи (напр., $NaNO_2$, $NaNO_3$, NH_4NO_3, KCl), применяют В. а., в кипятильных трубах к-рых р-р не только нагревается, но и кипит (рис. 1, *в*). Разновидность рассмотренных аппаратов – В. а. с двухходовой греющей камерой (рис. 1, *г, д*). Они не имеют циркуляционной трубы (ее роль выполняет часть трубного пучка камеры), менее металлоемки, занимают меньшую площадь (пов-сть нагрева до 1600 м^2). Эти аппараты используют для р-ров в-в, растворимость к-рых возрастает с повышением т-ры (напр., щелока в произ-ве хлора и каустич. соды, содово-поташные р-ры в произ-ве глинозема).

Для повышения интенсивности движения р-ра и коэф. теплопередачи применяют В. а. с принудительной циркуляцией, создаваемой спец. осевым насосом (рис. 1, *е*). Такие аппараты служат для В. сравнительно вязких (η до 1 Па·с) продуктов, напр. аммофосных пульп в произ-ве минеральных удобрений. Осн. характеристики: скорость циркуляции р-ра 2,0–2,5 м/с, $\Delta t_{пол}$ = 7–15 °С, пов-сть нагрева до 1800 м^2, коэф. теплопередачи до 3 кВт/(м^2·К), продолжительность работы между промывкой или мех. очисткой до 30 сут. Важное достоинство – независимость интенсивности В. р-ра от тепловой нагрузки. Недостатки: необходимость использования насосов, затраты электроэнергии на циркуляцию р-ра.

Пленочные В. а. применяют для сильно пенящихся и термочувствительных продуктов, напр. в произ-ве дрожжей, ферментов, антибиотиков, фруктовых соков, р-римого кофе. Концентрирование происходит в результате однократного движения тонкого слоя (пленки) р-ра вместе с вторичным паром вдоль труб длиной 6–8 м (пов-сть нагрева до 2200 м^2). Различают: аппараты с прямоточным восходящим движением р-ра за счет силы трения на границе между жидкостью и паром, к-рый движется снизу вверх с достаточно большой скоростью (рис. 1, *ж*); с нисходящим движением жидкости, свободно стекающей по пов-сти нагрева (рис. 1, *з*); роторные, в к-рых р-р перемещается («размазывается») скребками ротора по пов-сти теплообмена (рис. 1, *и*). В роторных аппаратах концентрируют очень вязкие (η до 20 Па·с) термочувствит. в-ва, напр. карбамид, желатину, капролактам, глицерин; в результате получают пасто- или порошкообразные продукты. Достоинства пленочных В. а.: отсутствие гидростатич. депрессии, малое гидравлич. сопротивление, высокий коэф. теплопередачи [до 2500 кВт/(м^2·К)], большая производительность при относительно небольших объемах аппаратов и занимаемых ими площадях, малая продолжительность контакта р-ра с пов-стью теплообмена. Недостатки: чувствительность к неравномерности подачи исходного р-ра, трудоемкость очистки пов-сти нагрева.

Важное значение для эффективной работы В. а. имеет происходящее в его паровом пространстве, или сепараторе, отделение вторичного пара от капель концентрируемого р-ра. Последние загрязняют пар, затрудняя использование его конденсата для питания паровых котлов ТЭЦ, а также служат причиной инкрустации (иногда значительной) пов-сти нагрева и источником безвозвратных потерь концентрируемого р-ра. Степень сепарации вторичного пара зависит от св-в р-ра и интенсивности образования пены (обильное пенообразование повышает унос р-ра паром). Низкое поверхностное натяжение и высокая вязкость р-ра способствуют появлению пены. Присутствие в р-ре взвешенных частиц сообщает пене устойчивость. Для уменьшения пенообразования к р-ру иногда добавляют в-ва, к-рые повышают поверхностное натяжение (напр., растит. масла,

высшие спирты, керосин) или удаляют взвешенные в-ва перед В. путем фильтрования р-ра.

Унос может происходить также в результате попадания капель выпариваемого р-ра в паровое пространство и их мех. захвата вторичным паром. Для предотвращения этого скорость пара в сепараторе должна быть сравнительно невелика (2–4 м/с), а высота парового пространства – достаточно большой (1,6–3,0 м), чтобы увлеченные паром капли жидкости успевали оседать под действием силы тяжести. Для улучшения сепарации пара применяют спец. ловушки, или брызгоуловители. Они действуют аналогично инерционным пылеуловителям или циклонам для очистки газов: брызги отделяются от пара вследствие резкого изменения скорости и направления его движения либо под действием центробежной силы.

Одно из условий нормальной работы В. а. – непрерывный отвод конденсата первичного пара. Накопление конденсата в греющей камере приводит к потере части активной поверхности нагрева и, следовательно, к снижению производительности аппарата. Для удаления конденсата без пропуска несконденсировавшегося (пролетного) пара применяют т. наз. конденсатоотводчики. Наиб. распространены поплавковые устройства, действие к-рых основано на различии плотностей пара и конденсата. При поступлении пара конденсат вытесняется из поплавка, открытого сверху или снизу; последний всплывает и при помощи штока закрывает пропускное отверстие.

Интенсивность работы В. а., особенно при переработке р-ров в-в, к-рые образуют отложения на пов-сти нагрева, в значит. степени зависит от своевременного удаления накипи. Последняя сильно уменьшает коэф. теплопередачи и, следовательно, производительность аппаратов, нарушает циркуляцию р-ра, м. б. причиной коррозии в сварных швах. Снижение коэф. теплопередачи компенсируют увеличением $\Delta t_{пол}$. Это достигается повышением давления греющего пара при постоянном давлении в аппарате или уменьшением давления в аппарате при постоянных т-ре и давлении первичного пара. Для сохранения неизменной производительности В. а. (при условии постоянства состава выпариваемого р-ра и давления) т-ра греющего пара должна возрастать пропорционально продолжительности работы аппаратов. Последняя определяется кол-вом отложений на пов-сти нагрева. Накипь удаляют путем периодич. промывки или мех. очистки В. а.

Контактные выпарные аппараты. Для химически агрессивных р-ров, особенно при высоких т-рах, напр. H_2SO_4, $CaCl_2$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (мирабилит), применяют аппараты с т. наз. погружным горением (рис. 2) – цилиндрич. емкости

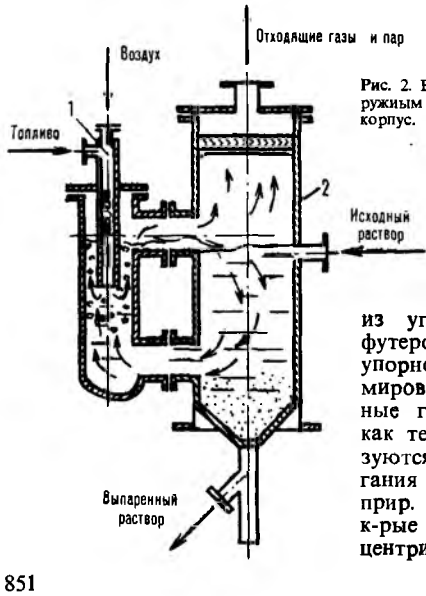


Рис. 2. Выпарной аппарат с погружным горением: *1* – горелка; *2* – корпус.

из углеродистой стали, футерованные кислотоупорной плиткой или гуммированные. В них топочные газы, используемые как теплоноситель, образуются в результате сжигания топлива (напр., прир. газа) в горелках, к-рые погружены в концентрируемый р-р. Эти газы барботируют через р-р и удаляются вместе с вторичным паром. Важное достоинство таких В. а. – отсутствие пов-сти теплообмена, что обеспечивает сравнительно простое решение вопросов коррозионной стойкости материалов, из к-рых изготовлены аппараты. Недостатки: большой расход топлива, невозможность использования вторичного пара в кач-ве теплоносителя (удаляется в смеси с газами), загрязнение атмосферы топочными газами и продуктами уноса р-ра паром.

Для получения небольших масс продукта (неск. г или кг) в лаб. условиях обычно применяют стеклянные колбы, снабженные внутр. или внеш. конденсаторами.

Выпарные установки. Одноступенчатые установки м. б. непрерывного и периодич. действия. Последние отличаются более высокими коэф. теплопередачи, но сложнее в обслуживании, поскольку их нельзя полностью автоматизировать. В одиночных аппаратах выпаривают сравнительно небольшие кол-ва р-ров, напр. в произ-вах особо чистой NaCl, а также Na_2S, томатных паст, сгущенного молока. Образующийся вторичный пар для В. не используют. Упомянутый недостаток устранен в аппаратах с тепловым насосом. В них вторичный пар сжимают турбокомпрессором или паровым инжектором, повышая т. обр. его т-ру до т-ры греющего пара. В первом случае используется практически полностью вторичный пар, расходуется только электроэнергия, однако возрастают стоимость оборудования и затраты на его эксплуатацию. Во втором случае вследствие добавления в систему первичного пара часть вторичного пара удаляется из цикла. Аппараты с тепловым насосом целесообразно применять для р-ров, характеризующихся небольшими температурными депрессиями, при разрежениях в паровом пространстве 0,02–0,08 МПа и малых степенях сжатия вторичного пара (не более 2).

Расход греющего пара в одиночных В. а. весьма велик (1,20–1,25 кг на 1 кг выпариваемой воды). Для его уменьшения в пром-сти широко применяют многоступенчатые установки (преим. непрерывного действия), состоящие из ряда последовательно соединенных одиночных аппаратов. В этих установках, работающих при постепенно понижающемся давлении (в последней ступени 8–12 кПа), первичным паром обогревается только первая ступень, а каждая последующая – вторичным паром предыдущей. Число ступеней определяется полезной разностью т-р, физ.-хим. свойствами р-ров и типом В. а. В установках, включающих аппараты с естественной циркуляцией и восходящим движением пленки р-ра, к-рые эффективно работают только при значительной полезной разности т-р, число ступеней обычно не превышает 3–5. При использовании В. а. с принудительной циркуляцией и со стекающей пленкой р-ра, работа к-рых не зависит от температурного напора, число ступеней достигает 10 и более. Оптимальное число ступеней находится с учетом миним. стоимости единицы массы выпаренной воды.

В зависимости от направления относит. движения р-ра и пара многоступенчатые установки делятся на прямоточные, противоточные, смешанного типа и с параллельным питанием ступеней. В наиб. простой по аппаратурному оформлению прямоточной установке р-р подается в первый аппарат и, перемещаясь последовательно через остальные под действием перепада давлений между ступенями, удаляется из последней. Достоинства этих установок: возможность переработки термолабильных р-ров (напр., электролитич. щелоков, алюминатных и содово-поташных р-ров в произ-ве кальциниров. соды), пониженный износ аппаратуры, небольшие потери теплоты с выпаренным р-ром. Недостаток: переток р-ра по мере его концентрирования в аппарат, находящийся под меньшим давлением; при этом снижается т-ра кипения р-ра, но возрастает его вязкость, что приводит к уменьшению коэф. теплопередачи.

В противоточной установке выпариваемый р-р (напр., $MgCl_2$ или т. наз. оборотный рассол в произ-ве калийных солей) подается в последнюю ступень и удаляется из первой. При этом увеличение концентрации р-ра сопрово-

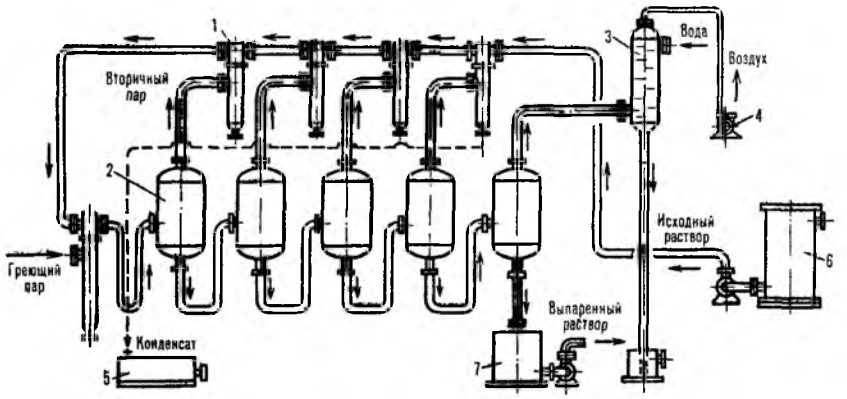


Рис. 3. Выпарная установка мгновенного вскипания: *1* – подогреватель; *2* – испаритель; *3* – кондесатор; *4* – вакуум-насос; *5*, *6*, *7* – сборники соответственно конденсата, исходного и конечного р-ров.

ждается повышением т-ры, вследствие чего коэф. теплопередачи по ступеням выше, чем при прямотоке. Недостатки такой установки: применение насосов между ступенями для подачи р-ра из аппарата, работающего при меньшем давлении, в аппарат, находящийся под более высоким давлением; необходимость автоматич. регулирования уровня р-ра в каждом В. а.

В ряде случаев в последнем по ходу р-ра аппарате требуется поддерживать высокое давление вторичного пара, что ограничивает число ступеней В. и, следовательно, кратность использования пара. Для ее увеличения применяют установки со смешанным направлением движения пара и р-ра. Последний поступает в какой-либо из промежуточных В. а. и проходит через одну группу ступеней прямотоком, а через другую – противотоком, что дает возможность выделять одновременно неск. кристаллич. в-в [$CaCO_3$, $CaSO_4$, $Mg(OH)_2$]. Эти установки сочетают достоинства и недостатки прямо- и противоточных установок.

В установке с параллельным питанием р-р подают одновременно в каждую ступень, а сконцентрированный р-р последовательно отбирают из всех ступеней. Эти установки служат гл. обр. для В. р-ров, состав к-рых мало изменяется в ходе процесса, а также для насыщ. кристаллизующихся р-ров (напр., рассолов в произ-ве пищевой NaCl). В каждой ступени р-р выпаривается при постоянной концентрации с выделением соли в результате испарения части р-рителя. Вторичный пар, получаемый в предыдущей ступени, обогревает последующую. Достоинство параллельного питания: наиб. простая система коммуникаций для подачи исходного и отбора конечного р-ров. Недостаток: сравнительно низкие коэф. теплопередачи по ступеням, поскольку в каждой из них находится р-р с макс. конечной концентрацией растворенного в-ва.

Спец. разновидность многоступенчатых выпарных установок – установки мгновенного вскипания, или с адиабатич. испарителями (рис. 3). Исходный р-р с помощью насоса последовательно движется через систему подогревателей, каждый из к-рых обогревается вторичным паром своего испарителя. Пройдя систему подогревателей, перегретый р-р вскипает в системе последовательно соединенных испарителей. Давление в них поддерживается таким, чтобы т-ра вторичного пара превышала т-ру нагреваемого р-ра в соответствующем подогревателе. Вторичный пар из последнего испарителя поступает на конденсацию, а сконцентрированный р-р – в сборники. Число ступеней испарения может достигать 30 и более, что обусловливает их работу при малых температурных напорах (2–3 °С). Конструкция и размеры испарителей полностью исключают перегрев р-ра. Установки мгновенного вскипания применяют для р-ров с малой $\Delta_т$ при невысокой степени их концентрирования, напр. при опреснении морской воды. Достоинства: отсутствие контакта выпариваемого р-ра с пов-стью нагрева, что очень важно при В. кристаллизующихся р-ров; простота изготовления; миннм. число насосов для циркуляции р-ра; компоновка из стандартных теплообменников и емкостей. Осн. недостаток: ограиичениая степень концентрирования р-ра за один проход (0,15–0,20).

Расчет процесса. Для расчета должны быть известны рабочие параметры: контролируемые – расход и концентрация исходного р-ра, давлеиия греющего и вторичного паров, т-ра кипения р-ра; регулируемые – давления паров, уровень р-ра в В. а., концентрация конечного р-ра. Эти данные определяют на спец. пилотных установках, оснащенных одиночными В. а. Неизвестные параметры далее вычисляют на основе ур-ний материального и теплового балансов, а также ур-ния теплопередачи.

Применительно к типичному процессу концентрирования р-ра с выделением соли для одноступенчатой выпарной установки в общем виде имеем:

$$G_{исх} = G_к + W_в + G_с + W_{кр},$$

где $G_{исх}$ – кол-во (расход) исходного р-ра, $G_к$ – кол-во сконцентрированного р-ра, $W_в$ – кол-во выпаренной воды, $G_с$ – кол-во выделенной соли, $W_{кр}$ – кол-во кристаллизац. воды.

Тепловая нагрузка на одиночный В. а. в общем виде составляет:

$$Q = W_в r_{в.п.} + G_{исх} c_{исх} (t_{кип} - t_{исх}) + \\ + G_с r_{кр} + G_{исх} c_{исх} \cdot 10^{-2} (\theta_{исх} - \theta_к),$$

где $r_{в.п.}$ и $r_{кр}$ – теплоты образования вторичного пара и кристаллизации соли, $c_{исх}$ и $t_{исх}$ – концентрация и т-ра исходного р-ра, $t_{кип}$ – т-ра кипения парожидкостной смеси, $\theta_{исх}$ и $\theta_к$ – теплоты концентрирования в исходном и конечном р-рах.

Пов-сть нагрева аппарата и расход греющего пара соотв. составляют:

$$P = Q[K(t_{г.п.} - t_{в.п.} - \Delta_т - \Delta_г)];$$
$$D = A_п Q / r_{г.п.},$$

где K – коэф. теплопередачи, $t_{г.п.}$ и $t_{в.п.}$ – т-ры греющего и вторичного паров, $A_п = 1{,}02–1{,}05$ – коэф., учитывающий потери теплоты в окружающую среду, $r_{г.п.}$ – теплота образования греющего пара.

При расчете многоступенчатой установки кол-во воды, выпариваемой в любой i-той ступени, составляет:

$$W_{в,i} = D_1 X_i + Y_i,$$

где D_1 – расход греющего пара, подаваемого в 1-ю ступень, X_i и Y_i – параметры, учитывающие физ.-хим. св-ва р-ра, а также направление относительного двнжения питания и пара.

Тепловая нагрузка на i-тую ступень и пов-сть нагрева этой ступени соотв. составляют:

$$Q_i = D_i (I_{г.п.,i} - I_{коид,i}),$$
$$F_i = Q_i / K_i \Delta t_{общ}.$$

Общую и полезную разность температур определяют из уравнений:

$$\Delta t_{общ} = (\Delta t_{пол} Q_i / K_i) / \sum_{i=1}^{n_к} Q_i / K_i,$$

$$\Delta t_{пол} = t_{г\ п.,1} - t_{в.п.,n_к} - \sum_{i=1}^{n_к} \Delta_{т,i} - \sum^{n_к} \Delta_{г,i} - \Delta_{ст},$$

где $n_к$ – число ступеней, $\Delta_{ст}$ – потери температурного напора между ними.

Совершенствование техники выпаривания. Реализуются три осн. направления: 1) интенсификация теплообмена – применение развитых пов-стей нагрева, напр. в виде набора стальных пластин, тонкостенных (1,2–1,5 мм) и ребристых труб, а также труб со спец. турбулизаторами в форме внутр. кольцевых выступов или проволочных спиральных вставок; 2) снижение накипеобразования – использование, напр., затравочных кристаллов, способствующих массовой кристаллизации в объеме р-ра, или антиадгезионных полимерных покрытий; 3) экономия энергозатрат – применение, напр., экстра-пара и конденсата для нагревания исходного р-ра либо его предварительное концентрирование с помощью мембранного разделения.

Лит.: Таубман Е. И., Выпаривание, М., 1982; Перцев Л. П., Ковалев Е. М., Фокин В. С., Трубчатые выпарные аппараты для кристаллизирующихся растворов, М., 1982.

Л. П. Перцев, Е. М. Ковалев, В. С. Фокин.

ВЫРОЖДЕ́НИЕ ЭНЕРГЕТИ́ЧЕСКИХ У́РОВНЕЙ, существование двух или более стационарных состояний квантовой системы (атома, молекулы) с одинаковыми значениями энергии. Система, полная энергия к-рой определяется заданием оператора H (гамильтониана), может иметь m стационарных состояний, для к-рых ур-ние Шрёдингера $H\varphi_i = E\varphi_i$ определяет соответствующие волновые ф-ции φ_i ($i = 1, 2, ..., m$) и одно значение энергии E, одинаковое для всех m состояний. Энергетич. уровень с энергией E при $m \neq 1$ наз. вырожденным, число m разл. независимых волновых ф-ций – кратностью вырождения уровня. О состояниях с волновыми ф-циями φ_i говорят как о состояниях, вырожденных по энергии, или вырожденных состояниях. Если одному значению энергии отвечает одно состояние, т. е. $m = 1$, уровень наз. невырожденным.

В. э. у. играет важную роль при вычислении макроскопич. характеристик в-ва методами статистич. термодинамики. В выражении для статистич. суммы (суммы по состояниям) газа, состоящего из одинаковых молекул, m-кратно вырожденному энергетич. уровню молекулы с энергией E отвечает вклад $m\exp(-E/kT)$, где k – постоянная Больцмана, T – абс. т-ра. Т. обр., в условиях термодинамич. равновесия заселенность энергетич. уровня определяется не только значением энергии системы, но и кратностью вырождения этого уровня.

Как правило, В. э. у. связано с определенными св-вами симметрии квантовой системы. Для таких систем, у к-рых все направления в пространстве равноправны (напр., для своб. частиц), В. э. у. обусловлено наличием состояний с разными направлениями импульса, но с одинаковыми значениями квадрата импульса. Система, симметричная относительно всевозможных поворотов в пространстве, напр. частица, движущаяся в сферически симметричном поле, имеет вырождение по энергии, вызванное существованием $(2L + 1)$ состояний с разными значениями проекции момента импульса на заданную ось при фиксиров. значении квадрата полного момента импульса $\hbar^2 L(L+1)$, где $\hbar$ – постоянная Планка, L – квантовое число, равное 1, 2, 3, ... (при $L = 0$ вырождение не имеет места). Этим обусловлено, напр., В. э. у. электрона в атоме, отвечающих одному значению орбитального квантового числа, вырождение вращат. состояний молекулы (см. *Вращательные спектры*). Если ядерная конфигурация молекулы имеет ось симметрии порядка выше 2-го, возможно вырождение и электронных состояний молекулы (см. *Электронные спектры*).

Помимо В. э. у., явно связанного с определенными св-вами симметрии системы, возможно и т. наз. случайное вырождение, когда совпадение энергий для ряда состояний происходит без видимых причин. Важный пример случайного вырождения – совпадение энергий возбужденных колебат. состояний для разных степеней свободы молекулы (см. *Колебательные спектры*).

При нек-рых воздействиях на систему В. э. у. может сниматься, т. е. ранее вырожденные состояния начинают различаться по энергии. Происходит расщепление уровней, что приводит к появлению ряда новых линий в спектре атома или молекулы. Вырождение снимается, по крайней мере частично, при любом воздействии, по-разному влияющем на вырожденные состояния. Обычно такие воздействия приводят к понижению симметрии системы (см. *Симметрия молекул*). В. э. у. атома водорода частично снимается во внеш. электрич. поле. Подобное явление используют, в частности, для эксперим. определения *дипольных моментов* молекул. Расщепление уровней нередко происходит и во внеш. магн. поле (см. *Зеемана эффект*).

Теоретич. анализ энергетич. состояний молекул проводят, как правило, с помощью упрощенных моделей, не учитывающих в полной мере всех взаимод. в системе ядер и электронов. При этом характерно появление В. э. у., к-рое, однако, снимается при переходе к моделям более высокого уровня. Так, при оценке первых потенциалов ионизации молекулы CH_4 по методу молекулярных орбиталей получают 4-кратное вырождение основного электронного состояния иона CH_4^+, к-рое отвечает удалению электрона с одиой из четырех локализованных молекулярных орбиталей связи С—Н. Модели, более полио учитывающие электронную корреляцию (см. *Конфигурационного взаимодействия метод*), предсказывают снятие 4-кратного вырождеиия и появление 3-кратно вырожденного и одного невырожденного уровня (при сохранении эквивалентности всех четырех С—Н связей). Соответственно для молекулы CH_4 должны наблюдаться хотя бы два различных, но близких по величине потенциала ионизации, что подтверждено экспериментально. Точно так же учет колебательно-вращат. взаимодействий снимает вырождение вращат. состояний молекул; снятие случайного вырождения колебат. состояний связывают с учетом ангармоничности потенциальных пов-стей; спин-орбитальное взаимод. частично снимает В. э. у. с различными значениями проекции спина на ось. Для квантовой химии очень важен эффект снятия вырождения электронных состояний молекулы при изменении ее ядерной конфигурации. Так, учет электронно-колебат. взаимодействия снимает упомянутое выше 3-кратное В. э. у. иона CH_4^+ и объясняет колебат. структуру фотоэлектронных спектров CH_4.

Вырождение электронных состояний молекул (пересечение пов-стей потенциальной энергии) наблюдается довольно редко. Существует правило, согласно к-рому такое вырождение возможно лишь для симметричных конфигураций ядер, если состояния относятся к разным типам симметрии (т. наз. правило непересечения). Однако если определенной конфигурации ядер молекулы все же соответствует вырождение ее электронных состояний, то вблизи этой конфигурации поведение системы существенно усложняется, напр. нарушается *адиабатическое приближение*, может наблюдаться предиссоциация. Изменение кратности вырождения электронных состояний молекулярных комплексов при изменении их строения качественно описывает *кристаллического поля теория*. По характеру В. э. у. можно судить о симметрии молекулы, величине колебательно-вращат. взаимодействия. Снятие В. э. у. молекулярной системы под действием разл. факторов лежит в основе мн. эксперим. методик исследования молекул (напр., мессбауэровской спектроскопии, ЭПР, ЯМР).

В. И. Пупышев.

ВЫСА́ЛИВАНИЕ, выделение в-ва из р-ра путем введения в р-р другого, как правило, хорошо растворимого в данном р-рителе в-ва – высаливателя. Высаливаемое в-во может выделяться в виде новой фазы – твердого осадка, жидкой или газовой фазы, а в случае экстракции р-рителем – переходить в фазу последнего. Противоположный В. эффект (увеличение р-римости одного в-ва в присут. другого) наз. всаливанием. Высаливаемое в-во и высаливатель м. б. как электролитами, так и неэлектролитами. В. обусловлено увеличением термодинамич. активности высаливаемого в-ва при добавлении высаливателя, независимо от того, сопровождается или не сопровождается В. образованием новой фазы.

Наиб. изучено В. малорастворимых неэлектролитов из водных р-ров под действием электролитов, к-рое при не слишком высоких концентрациях электролита обычно хорошо описывается эмпирич. ур-нием Сеченова: $\log(c^0/c) = K_S c_S$, где c^0 и c – р-римость (моль/л) неэлектролита в чистом р-рителе и в р-ре соли с концентрацией c_S соотв., K_S – коэф. высаливания, или коэф. Сеченова (при всаливании $K_S < 0$). В подобных системах В. хорошо описывается также модифициров. ур-нием Дебая: $c/c^0 = 1 - K_D c_S + Ac_S^{4/3}$, где K_D и A – постоянные коэффициенты. Это ур-ние основано на модели электростатич. выталкивания молекул высаливаемого неэлектролита из околоионных областей более полярными молекулами воды.

В. малорастворимого электролита AB хорошо р-римым электролитом AC обусловлено как увеличением концентрации общего иона A, так и изменением коэф. активности электролита AB. При отсутствии у добавляемой соли общих ионов с малорастворимым электролитом в разб. р-рах обычно наблюдается всаливание вследствие уменьшения коэф. активности электролита с увеличением ионной силы р-ра. В конц. р-рах электролитов может наблюдаться как В., так и всаливание в зависимости от наличия общего иона и закономерности изменения коэф. активности в смешанном р-ре. В. электролитов неэлектролитами (обычно из водных р-ров) обусловлено уменьшением концентрации р-рителя, а также молекулярным связыванием р-рителя взаимодействующим с ним добавляемым неэлектролитом, напр. ацетоном.

В. применяют в хим. технологии при гетерог. процессах извлечения и разделения в системах жидкость – жидкость и жидкость – твердое в-во для переведения ценного компонента в осадок или др. жидкую фазу.

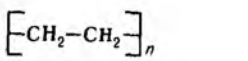
Лит.: Михайлов В. А., «Ж. физ. химии», 1962, т. 36, № 2, с. 306–13; Высаливание – всаливание веществ из растворов, Каунас, 1970; Конник Э. И., «Успехи химии», 1977, т. 46, в. 6, с. 1097–1121; Фролов Ю. Г., «Успехи химии», 1981, т. 50, в. 3, с. 429–59.

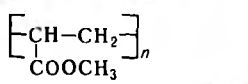
В. Г. Юркин.

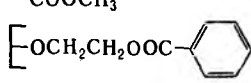
ВЫСОКОМОДУЛЬНЫЕ ВОЛО́КНА, см. *Вискозные волокна, Волокна химические.*

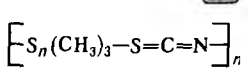
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕ́НИЯ (полимеры), характеризуются мол. массой от неск. тысяч до неск. (иногда многих) миллионов. В состав молекул В. с. (*макромолекул*) входят тысячи атомов, соединенных хим. связями. Любые атом или группа атомов, входящие в состав цепи полимера или олигомера, наз. составным звеном. Наим. составное звено, повторением к-рого м. б. описано строение регулярного (см. ниже) полимера, наз. составным повторяющимся звеном. Составное звено, к-рое образуется из одной молекулы мономера при полимеризации, наз. мономерным звеном (ранее иногда наз. элементарным звеном). Напр., в полиэтилене $[-CH_2CH_2-]_n$ повторяющееся составное звено – CH_2, мономерное – CH_2CH_2.

Название линейного полимера образуют прибавлением приставки «поли» (в случае неорганич. полимеров – «*катена*-поли»): а) к названию составного повторяющегося звена, заключенному в скобки (систематич. названия); б) к названию мономера, из к-рого получен полимер (полусистематич. названия, к-рые ИЮПАК рекомендует использовать для обозначения наиб. часто применяемых полимеров). Название составного повторяющегося звена образуют по правилам *номенклатуры химической*. Напр. (первыми указаны полусистематич. названия):


Полиэтилен, поли(метилен)


Полиметилметакрилат, поли[1-(метоксикарбонил)этилен]


Полиэтилентерефталат, поли(оксиэтиленокситерефталоил)


катена-Поли[(триметилолово)-μ-(тиоцианато-S:N)]

Классификация. По происхождению В. с. делят на природные, или биополимеры (напр., *белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды*), и синтетические (напр., *полиэтилен, полистирол, феноло-альдегидные смолы*). В зависимости от расположения в макромолекуле атомов и атомных групп различают: 1) линейные В. с., макромолекулы к-рых представляют собой открытую, линейную, цепь (напр., *каучук натуральный*) или вытянутую в линию последовательность циклов (напр., *целлюлоза*); 2) разветвленные В. с., макромолекулы к-рых имеют форму линейной цепи с ответвлениями (напр., амилопектин); 3) сетчатые В. с. – трехмерные сетки, образованные отрезками В. с. цепного строения (напр., отвержденные феноло-альдегидные смолы, вулканизов. каучук). См. также *Сетчатые полимеры.*

Макромолекулы одного и того же хим. состава м. б. построены из разл. стереоизомеров звена. В. с., молекулы к-рых состоят из одинаковых стереоизомеров или из разл. стереоизомеров, чередующихся в цепи с определенной периодичностью, наз. стереорегулярными. В. с., в к-рых каждый или нек-рые стереоизомеры звена образуют достаточно длинные непрерывные последовательности, сменяющие друг друга в пределах одной макромолекулы, наз. стереоблоксополимерами. В нестереорегулярных, или атактических, В. с. звенья разл. пространств. конфигурации чередуются в цепи произвольно. См. также *Стереорегулярные полимеры.*

По хим. составу макромолекулы различают гомополимеры (полимер образован из одного мономера, напр. полиэтилен) и сополимеры (полимер образован по меньшей мере из двух разл. мономеров, напр. *бутадиен-стирольный каучук*). В. с., состоящие из одинаковых мономерных звеньев, но различающиеся по мол. массе, наз. полимергомологами.

Сополимеры в зависимости от характера распределения разл. звеньев в макромолекуле делят на регулярные и нерегулярные. В регулярных макромолекулах наблюдается определенная периодичность распределения звеньев. Простейшие примеры – чередующиеся сополимеры стирола с малеиновым ангидридом или нек-рых олефинов с акриловыми мономерами, построенные по типу ... ABABABAB..., где A и B – мономерные звенья (см. *Сополимеризация, Радикальная полимеризация*). Более сложные регулярные последовательности чередования звеньев реализованы, напр., в полипептидах – сополимерах α-аминокислот. Для нерегулярных сополимеров характерно случайное, или статистическое (т. е. подчиняющееся определенной статистике, но не регулярное), распределение звеньев; оно наблюдается у мн. синтетич. сополимеров. В белках нерегулярные последовательности звеньев задаются генетич. кодом и определяют биохим. и биол. специфичность этих соединений. Сополимеры, в к-рых достаточно длинные непрерывные последовательности, образованные каждым из звеньев, сменяют друг друга в пределах макромолекулы, наз. блоксополимерами (см. *Блоксополимеры*). Последние наз. регулярными, если длины блоков и их чередование подчиняются определенной периодичности. При уменьшении длины блоков различие между блоксополимерами и статистич. сополимерами постепенно утрачивается. К внутр. (неконцевым) звеньям макромолекулярной цепи одного хим. состава или строения м. б. присоединены одна или неск. цепей другого состава или строения; такие сополимеры наз. привитыми.

В зависимости от состава основной (главной) цепи макромолекулы все В. с. делят на два больших класса: гомоцепные, основные цепи к-рых построены из одинаковых атомов, и гетероцепные, в основной цепи к-рых содержатся атомы разных элементов, чаще всего C, N, Si, P. Среди гомоцепных В. с. наиб. распространены карбоцепные (главные цепи состоят только из атомов углерода), напр. полиэтилен, *полиметилметакрилат*, политетрафторэтилен (см. *Фторопласты*), *гуттаперча*. Примеры гетероцепных В. с. – полиэфиры (напр., *полиэтиленоксид, полиэтилентереф-*

талат, поликарбонаты), полиамиды, кремнийорганические полимеры, мочевино-формальдегидные смолы, белки, целлюлоза. В. с., в макромолекулы к-рых наряду с углеводородными группами входят атомы неорганогенных элементов, наз. элементоорганическими. В полимерах, содержащих атомы металла (напр., Zn, Mg, Cu), обычные ковалентные связи могут сочетаться с координационными (см. *Координационные полимеры*). Отдельная группа В. с.– *неорганические полимеры* (напр., *полифосфазены*), макромолекулы к-рых построены из неорг. главных цепей и не содержат орг. боковых радикалов (обрамляющих групп).

Свойства и основные характеристики. В. с. обладают специфич. комплексом физ.-хим. и мех. св-в. Важнейшие из них: 1) способность образовывать высокопрочные анизотропные волокна и пленки (см. *Ориентированное состояние, Пленки полимерные*); 2) способность к большим обратимым, т. наз. высокоэластическим, деформациям (см. *Высокоэластическое состояние*); 3) способность набухать перед растворением и образовывать высоковязкие р-ры (см. *Растворы полимеров*). Эти св-ва обусловлены высокой мол. массой В. с., цепным строением макромолекул, их гибкостью и наиб. полно выражены у линейных В. с. По мере перехода от линейных цепей к разветвленным, редким трехмерным сеткам и, наконец, к частым сетчатым структурам комплекс характерных св-в В. с. становится все менее выраженным. Трехмерные В. с. с очень большой частотой сетки нерастворимы, неплавки и неспособны к высокоэластич. деформациям.

По фазовому состоянию В. с. могут быть кристаллическими или аморфными. Необходимое условие кристаллизации – регулярность достаточно длинных участков молекулярной цепи. В таких В. с. возможно образование разнообразных кристаллич. форм (фибрилл, сферолитов, монокристаллов и др.), тип к-рых во многом определяет св-ва полимерного материала. Аморфные В. с. помимо высокоэластического могут находиться в двух других физ. состояниях: *стеклообразном состоянии* и *вязкотекучем состоянии*. В. с., к-рые переходят из высокоэластич. состояния в стеклообразное при т-рах ниже комнатной, относят к эластомерам, при более высокой т-ре – к пластикам. Кристаллические В. с. обычно являются пластиками.

Св-ва отдельных В. с. определяются хим. составом, строением, конформацией и взаимным расположением макромолекул (надмолекулярной структурой). В зависимости от этих факторов св-ва В. с. могут изменяться в широких пределах. Так, *цис*-1,4-полибутадиен, построенный из гибких углеводородных цепей, при т-рах ок. 20 °С представляет собой эластичный материал, к-рый ниже – 90 °С переходит в стеклообразное состояние, тогда как полиметилметакрилат, построенный из более жестких цепей, при т-рах ок. 20 °С – твердый стеклообразный продукт, переходящий в высокоэластич. состояние лишь выше 100 °С. Целлюлоза – полимер с очень жесткими цепями, соединенными межмол. водородными связями, – вообще не может существовать в высокоэластич. состоянии до т-ры ее разложения. Большие различия в св-вах В. с. могут наблюдаться даже в том случае, когда различия в строении макромолекул на первый взгляд и невелики. Так, изотактич. полипропилен – кристаллическое вещество, плавящееся ок. 175 °С, а атактический вообще не способен кристаллизоваться и размягчается ок. – 40 °С. В данном случае различия в микроструктуре макромолекулярной цепи определяют качеств. различия и в характере надмолекулярной структуры.

В. с. могут вступать в следующие р-ции: 1) соединение макромолекул поперечными хим. связями (т. наз. сшивание), происходящее, напр., при *вулканизации* каучуков, *отверждении* реактопластов, дублении кож; 2) распад молекулярных цепей на более короткие фрагменты (см. *Деструкция полимеров*); 3) р-ции макромолекул с низкомол. соединениями, при к-рых изменяется природа боковых функц. групп, но сохраняются длина и строение скелета осн. цепи (т. наз. *полимераналогичные превращения*), напр. омыление поливинилацетата с образованием поливинилового спирта; В. с., образующиеся в результате таких р-ций, наз. полимераналогами; 4) внутримолекулярные р-ции между функц. группами одной макромолекулы, напр. внутримолекулярная циклизация. Гетероцепные В. с. в отличие от карбоцепных обычно относительно легко гидролизуются. Скорость р-ций В. с., особенно сетчатых, с низкомол. в-вами часто лимитируется скоростью диффузии низкомол. в-ва в фазу В. с. В кинетич. области (напр., в разб. р-ре) скорость взаимод. макромолекул с низкомол. в-вами часто существенно зависит от природы и расположения соседних звеньев относительно реагирующего звена. Это же относится и к внутримолекулярным р-циям между функц. группами, принадлежащими одной цепи.

Нек-рые св-ва В. с., напр. р-римость, способность к вязкому течению, стабильность, существенно зависят от небольших кол-в примесей или добавок, реагирующих с макромолекулами. Так, чтобы превратить линейный полимер из р-римого в полностью нерастворимый, достаточно одной-двух поперечных связей на одну макромолекулу.

Важнейшие характеристики В. с. – хим. состав, мол. масса, ММР, стереохим. строение, степень разветвленности и гибкость макромолекулярных цепей, распределение по типам функциональности (см. *Функциональность полимеров*).

Получение. Прир. В. с., образующиеся в клетках живых организмов в результате биосинтеза, м. б. выделены из растит. и животного сырья с помощью экстрагирования, фракционного осаждения и др. методов. Основные пути получения синтетических В. с. – *полимеризация* и *поликонденсация*.

Карбоцепные В. с. обычно синтезируют полимеризацией мономеров по кратным углерод-углеродным связям. Гетероцепные В. с. получают поликонденсацией, а также полимеризацией мономеров по кратным гетероатомным связям типа C=O, N=C=O, C≡N (напр., альдегиды, изоцианаты, нитрилы) или с раскрытием гетероциклич. группировок (напр., окисей олефинов, лактамов).

Применение. Мех. прочность, эластичность, электроизоляц. и др. ценные техн. св-ва В. с. обусловливают их широкое применение в разл. отраслях народного хозяйства и в быту. В. с. – основа *пластических масс, волокон химических, резины, лакокрасочных материалов*, клеев (см. *Клеи природные, Клеи синтетические*), *герметиков, ионообменных смол*. Биополимеры составляют основу всех живых организмов и участвуют во всех процессах жизнедеятельности.

Историческая справка. Термин «полимерия» введен в науку Й. Берцелиусом в 1833 для обозначения особого вида изомерии, при к-рой в-ва одинакового состава имеют разл. мол. массу, напр. этилен и бутилен, кислород и озон (т. обр., содержание термина не соответствовало совр. представлениям о полимерах).

Ряд В. с. был получен, по-видимому, еще в 1-й пол. 19 в. Однако в то время их рассматривали как нежелат. побочные продукты «осмоления». Первые упоминания о синтетич. В. с. относятся к 1838 (поливинилхлорид) и 1839 (полистирол).

До кон. 20-х гг. 20 в. наука о В. с. развивалась гл. обр. в русле интенсивного поиска способов синтеза каучука (Г. Бушарда, У. Тилден, И. Л. Кондаков, С. В. Лебедев и др.). В 30-х гг. было доказано существование свободнорадикального (Г. Штаудингер и др.) и ионного (Ф. Уитмор и др.) механизмов полимеризаций. Большую роль в развитии представлений о поликонденсации сыграли работы У. Карозерса, к-рый ввел в химию В. с. понятия функциональности мономера, линейной и трехмерной поликонденсации. Он же в 1931 синтезировал совместно с Дж. А. Ньюлендом хлоропреновый каучук (неопрен) и в 1937 разработал метод получения полиамида для формования волокна типа найлон.

Автором принципиально новых представлений о В. с. как о в-вах, построенных из макромолекул, был Штаудингер. Победа его идей (к нач. 40-х гг. 20 в.) привела к тому, что В. с. стали рассматривать как качественно новый объект исследования химии и физики. В 40–60-х гг. значит. вклад в исследование закономерностей поликонденсации, теорию р-ров В. с. и статистич. механику макромолекул внес П. Флори.

Развитие химии и физики В. с. в СССР связано с именами: С. С. Медведева, к-рый в 30-х гг. впервые установил свободнорадикальную природу активных центров роста цепи при инициировании полимеризации пероксидами и сформулировал понятие передачи цепи; А. П. Александрова, впервые развившего в 30-х гг. представления о релаксац. природе деформации полимерных тел; В. А. Каргина, установившего в кон. 30-х гг. факт термодинамич. обратимости р-ров полимеров и сформулировавшего систему представлений о трех физ. состояниях аморфных В. с.; К. А. Андрианова, впервые синтезировавшего в 1937 полиорганосилоксаны, и др.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 1–3, М., 1972–77; Стрепихеев А. А., Деревицкая В. А., Основы химии высокомолекулярных соединений, 3 изд., М., 1976; Ван Кревелен Д. В., Свойства и химическое строение полимеров, пер. с англ., М., 1976; Шур А. М., Высокомолекулярные соединения, 3 изд., М., 1981; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 1–16, N. Y.–[a. o.], 1964–72, Suppl. v. 1–2, 1976–77.

В. А. Кабанов.

ВЫСОКОЧАСТО́ТНОЕ ТИТРОВА́НИЕ, см. *Кондуктометрия.*

ВЫСОКОЭЛАСТИ́ЧЕСКОЕ СОСТОЯ́НИЕ, состояние, в к-ром полимеры обладают способностью к большим обратимым деформациям (до неск. десятков, сотен и более процентов). В В. с. могут переходить все гибкоцепные линейные полимеры с достаточно большой молекулярной массой и пространственно структурированные (сетчатые) полимеры при нагр. их выше т-ры стеклования.

Верх. температурная граница определяется т-рой разложения для сетчатых полимеров и т-рой текучести для линейных. Полимеры, находящиеся в В. с. в широком интервале т-р, соответствующем условиям их эксплуатации, наз. эластомерами. Типичные представители эластомеров – натуральный и синтетич. каучуки, а также резины на их основе.

В отличие от твердых кристаллич. тел деформация полимеров в В. с. связана не с изменением межатомных или межмол. расстояний, а с частичным развертыванием хаотически свернутых цепных молекул, что и обусловливает возможность больших деформаций. При этом возвращающая сила f вызывается не силами притяжения между молекулами деформируемого тела, а тепловым движением, к-рое по своей интенсивности такое же, как тепловое движение молекул в жидкостях. Т. обр. упругость полимеров в В. с. имеет энтропийную природу подобно объемной упругости газов. Поэтому модуль упругости полимеров в В. с. пропорционален абс. т-ре T и имеет низкие значения (0,1–10 МПа), тогда как модуль всестороннего сжатия, определяемый силами межмол. взаимодействия, типичен для конденсиров. сред (10^3 МПа). Вследствие этого деформация эластомеров практически не сопровождается изменением объема, и связанное с этим изменение внутр. энергии U ничтожно. Наблюдаемые на опыте изменения U при деформации эластомеров связаны с изменением набора энергетически неравноценных конформац. изомеров (см. *Конформационный анализ*) при развертывании цепей. В зависимости от разности энергетич. уровней *транс-* и *гош*-конформеров изменение внутр. энергии при деформации ΔU и соответствующая ему составляющая возвращающей силы $f_e = (dV/dl)_{V,T}$ («энергетич. сила») м. б. как положительными, так и отрицательными (l – длина образца, V – его объем). Ниже приведены значения f_e/f для нек-рых полимеров:

полиэтилен	– 0,42
НК	+ 0,13
полиизобутилен	– 0,03
полидиметилсилоксан	+ 0,27

В В. с. напряжение и деформация ε при циклич. нагружении сдвинуты по фазе, и наблюдается сильная зависимость деформации, развивающейся в эластомере, от длительности приложения нагрузки или напряжения от времени выдержки образца в деформиров. состоянии. Особенно резко эти зависимости выражены при т-рах, близких к т-рам стеклования и текучести. В сетчатых эластомерах через достаточно длит. время устанавливается упругое равновесие, т. е. f и ε перестают изменяться со временем.

В 40-х гг. В. Куном, П. Флори и др. была развита теория (именуемая теперь классической) равновесных упругих св-в сетчатых эластомеров, основывающаяся на модели сетки из бестелесных цепей, способных свободно проходить друг сквозь друга («теневые», или «фантомные», цепи). Согласно этой теории, f при растяжении образца в λ раз равно:

$$f = A\nu kT \frac{\langle h^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle}\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right), \qquad (1)$$

где A – площадь поперечного сечения образца, ν – число цепей (отрезков молекулы между ближайшими поперечными сшивками) в единице объема, k – постоянная Больцмана, $\langle h^2 \rangle$ – средний квадрат расстояний между концами цепей в недеформиров. сетке, $\langle r_0^2 \rangle$ – средний квадрат расстояний между концами тех же цепей в своб. состоянии. Ур-ние (1) оправдывается на опыте только для сильно набухших резин. В отсутствие р-рителя f при одноосном растяжении хорошо описывается след. ф-лой:

$$f = 2A\left[C_1\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) + C_2\left(1 - \frac{1}{\lambda^3}\right)\right],$$

где C_1 и C_2 – эмпирич. постоянные.

Для описания др. типов деформации эта ф-ла непригодна. Зависимости C_1 и C_2 от разл. факторов являлись предметом мн. исследований. Так, было показано, что C_1 м. б. отождествлено с коэф. упругости в ур-нии (1). Тогда, полагая $\langle h^2 \rangle / \langle r_0^2 \rangle = 1$, получаем: $C_1 = \nu kT/2$. Эта ф-ла – одно из осн. соотношений для расчета ν из эксперим. данных. Для эластомеров с редкой сеткой величина C_2/C_1 больше единицы, для густых сеток – меньше единицы. Обе константы возрастают с т-рой приблизительно пропорционально T. При равных C_1 сетки из цепей с более массивными боковыми привесками имеют меньшие C_2.

Предпринимались попытки объяснить наблюдаемые отклонения от классич. теории на основе разл. физ. предпосылок. Но все они, как и разл. феноменологич. теории, не получили широкого распространения. Отклонения от классич. теории, как считает большинство исследователей, связаны с тем, что в ней не учитываются ограничения числа возможных конформаций цепей, возникающие вследствие их взаимной непроницаемости. Многочисл. теории, построенные на этой предпосылке, удовлетворительно описывают деформац. зависимости разл. типов.

Лит.: Волькенштейн М. В., Конфигурационная статистика полимерных цепей, М.–Л., 1959; Бирштейн Т. М., Птицын О. Б., Конформации макромолекул, М., 1964; Treloar L. R. Y., The physics of rubber elasticity, 3 ed., Oxf., 1975.

Л. С. Присс.

ВЫСШИЕ ЖИ́РНЫЕ КИСЛО́ТЫ (ВЖК), натуральные (природные) и синтетич. карбоновые к-ты алифатич. ряда с числом атомов углерода в молекуле не менее 6.

Натуральные ВЖК – преим. одноосновные к-ты нормального строения с четным числом атомов углерода в молекуле; м. б. насыщенными и ненасыщенными (с двойными связями, реже с тройными). Кроме карбоксильной группы, они могут содержать др. функц. группы, напр. ОН. Содержатся в животных жирах и растит. маслах в виде сложных эфиров глицерина (т. наз. глицеридов), а также в прир. восках в виде эфиров высших жирных спиртов. Наиб. распространены к-ты с 10–22 атомами углерода в молекуле (см. табл. 1).

Получают натуральные ВЖК из жиров и масел. В промсти используют преим. высокотемпературный (200–225 °С) гидролиз под давлением (~2,50 МПа), реже – кислотный гидролиз в присут. контакта Петрова. В лаб. условиях ВЖК синтезируют кислотным гидролизом в присут.

Табл 1 – СВОЙСТВА НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫХ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Кислота	Мол м	Т пл, °С	Т заст, °С	Т кип, °С/мм рт ст	d_4(°С)	n_D(°С)
Капроновая (гексановая) $C_5H_{11}COOH$	128,20	– 3,4	– 3,3	205–207	0 9290(20)	1,4170(20)
Каприловая* (октановая) $C_7H_{15}COOH$	144 21	16–16,7	16,3–16,5	237–239,7	0,9088–0,9105(20)	1,4280(20)
Каприновая (деканова я) $C_9H_{19}COOH$	172,27	31–31,6	31,2	266,4–270	0,8858(40)	1,4288(40)
Ундециловая (ундекановая) $C_{10}H_{21}COOH$	186 30	28 30 5	28,1	284, 179/28	0,8505(80)	1,4319(40)
Лауриновая* (додекановая) $C_{11}H_{23}COOH$	200 32	43,6–44,5	43,9	298,9, 176/15	0 8690(50)	1,4304(50)
Тридецило вая (тридекановая) $C_{12}H_{25}COOH$	214,35	41,5	41,8	312,4, 199 200/24	0,8458(80)	1,4215(80)
Миристиновая* (тетрадекановая) $C_{13}H_{27}COOH$	228,38	53,5–54,4	54,1	196,5/15	0,8589(60)	1,4310(60)
Пентадецило вая (пентадекановая) $C_{14}H_{29}COOH$	242,40	52–54	52,5	339,1, 157,8/1	0,8423(80)	1,4254(80)
Пальмитиновая (гексадекановая) $C_{15}H_{31}COOH$	256,43	62,5–64,0	62,8	215/15	0,8414(80)	1,4269(80)
Маргариновая (гептадекановая) $C_{16}H_{33}COOH$	270,46	60,0	61,0	277/100	0,863(80)	1,4342(60)
Стеариновая (октадекановая) $C_{17}H_{35}COOH$	284,48	69,2–69,9	69,3	232/15	0,8390(80)	1,4296(80)
Нонадекановая (нонадециловая) $C_{18}H_{37}COOH$	298,51	68,6	69,5	297–298/100	0 877(69)	1,4512(70)
Арахиновая (эйкозановая) $C_{19}H_{39}COOH$	312,54	75,3	74,9	328 (с разл), 203–205/1	0,824(100)	1,4250(100)
Бегеновая (докозановая) $C_{21}H_{43}COOH$	340,59	79,9–84	79,7	306/60, 262–265/15–16	0,8221(100)	1,4270(100)
Олеиновая (октадеценовая) $C_{17}H_{33}COOH$	282,47	13,4 и 16,3 (полиморфизм)	—	232/15	0,895(18)	1,4582(20)
Эруковая (докозеновая) $C_{21}H_{41}COOH$	338,58	33,0–34,7	—	281/30	0,8532(70)	1,444(70)
Линолевая (октадекадиеновая) $C_{17}H_{29}COOH$	280,45	От – 5 до – 5,2	—	230–233/15	0,903(20)	1,4699(20)
Линоленовая (октадекатриеновая) $C_{17}H_{27}COOH$	278,44	От – 11 до – 12,8	—	230–232/17	0,903–0,914(20)	1,4800(20)
Арахидиновая (эйкозантетраеновая) $C_{19}H_{31}COOH$	304,47	– 49,5	—	—	—	1,4824(20)
Клупанодоновая (докозанпентаеновая) $C_{21}H_{33}(OH)COOH$	330,51	От – 11,0 до – 11,3	—	230 232/17	0,9218(15)	—
Рицинолевая (гидроксиоктадеценовая) $C_{17}H_{32}(OH)COOH$.	298,47	4 5, 7,7 16 (полиморфизм)	—	250/15	0,9496(15)	1,7714(20)

* Вязкости каприловой, лауриновой и миристиновой к-т соотв 5,83 МПа с (20 °С), 6,877 МПа с (20 °С) и 5,06 МПа с (75 °С)

Табл 2 – ХАРАКТЕРИСТИКА ФРАКЦИЙ* СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Показатель	C_5–C_6	C_7–C_9	C_9–C_{10}	C_{10}–C_{13}	C_{10}–C_{16}	C_{12}–C_{16}	C_{17}–C_{20}
Внеш вид и цвет при 20 ± 5°С	Прозрачные маслянистые жидкости, бесцв. или слегка желтоватые				Мазеобразные продукты от белого до светло-желтого цвета		Твердый продукт от белого до светло-желтого цвета
Кислотное число, мг КОН/г, не более	430–500	370–410	330–370	275–300	240–260	235–265	195–210
Эфирное число, мг КОН/г, не более .	—	—	—	5,0	4,5	5,0	6,5
Карбонильное число, мг КОН/г, не более	—	—	—	12	12	12	14,5
Содержание неомыляемых в-в, % по массе, не более . . .	—	1,0	1,2	1,5	2,1	2,0	4,5
Т всп, °С . .	82–97	204	104	125	137	140	173
Т воспл, °С . .	93–109	118	118	168	176	185	197
Т самовоспл, °С .	315–400	260	260	240	330	345	343

* Т-ры застывания 25–35°С (фракция C_{10}–C_{16}), 45–51°С (C_{17}–C_{20})

реактива Твитчеля (смесь олеиновой и серной к-т с бензолом), ферментативным (липазным) гидролизом, омылением р-рами гидроксидов металлов I группы с послед. разложением образовавшихся солей (мыл) водными р-рами H_2SO_4 или HCl.

Синтетич. ВЖК, получаемые в пром-сти из нефтехим. сырья, представляют собой, как правило, смеси насыщенных, преим. монокарбоновых к-т нормального и изостроения с четным и нечетным числом атомов углерода в молекуле, содержащие примеси дикарбоновых, гидрокси- и кетокарбоновых к-т и др. соединений. Осн. способ синтеза – окисление парафинов кислородом воздуха при 105–120 °С и атм давлении (кат.–соединения Mn, напр. $MnSO_4$, MnO_2, $KMnO_4$). Степень превращ. парафина 30–35%. Продукты окисления нейтрализуют при 90–95 °С 20%-ным р-ром Na_2CO_3 и омыляют 30%-ным р-ром NaOH; из полученных мыл к-ты выделяют обработкой H_2SO_4 и фракционируют. Неомыляемые продукты удаляют термич. обработкой в автоклаве при 160–180 °С и 2,0 МПа, а затем в термич. печи при 320–340 °С. Недостатки процесса: невысокий выход целевой фракции C_{10}–C_{20} (ок 50% на сырье), низкое кач-во к-т, обусловленное присутствием до 3% побочных продуктов (дикарбоновых, кето- и гидроксикарбоновых к-т и др.), большой объем сточных вод (до 8 $м^3$ на 1 т к-т), загрязненных Na_2SO_4 и низкомол к-тами. В СССР получаемые этим способом ВЖК выпускают под назв. «синтетич. жирные кислоты» (СЖК) Предусмотренные к выпуску фракции указаны в табл 2.

2-Этилгексановую к-ту и фракцию к-т C_8–C_{10} получают окислением соответствующих альдегидов оксосинтеза кислородом или кислородсодержащим газом при 40–90 °С и 0,1–1,0 МПа (кат.–металлы I, II или VIII группы). ВЖК фракций C_{12}–C_{15}, C_{16}–C_{18} синтезируют окислением оксоспиртов, напр. в водных щелочных р-рах при 70–120 °С в присут. металлов платиновой группы или расплавленной щелочью при 170–280 °С и давлении, необходимом для поддержания продуктов в жидкой фазе. Получаемые к-ты содержат меньше побочных продуктов, чем к-ты, синтезируемые из парафинов.

Практич. значимость приобретают методы синтеза ВЖК из олефинов в присут. $Co_2(CO)_8$:

гидрокарбоксилирование при 145–165 °С и 5–30 МПа:

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2O \rightarrow RCH_2CH_2COOH;$$

гидрокарбоалкоксилирование при 165–175 °С и 5–15 МПа с послед. гидролизом образующегося эфира:

$$RCH{=}CH_2 + CO + R'OH \rightarrow RCH_2CH_2COOR' \xrightarrow{H_2O} \rightarrow RCH_2CH_2COOH + R'OH.$$

Преимущества процессов: малостадийность, высокие выходы к-т; недостатки: довольно жесткие условия, образование большого кол-ва (до 50%) к-т изостроения.

ВЖК синтезируют также гидрокарбоксилированием олефинов в присут. к-т, напр. H_2SO_4, HF, BF_3, при 50–100 °С, давл. 5–15 МПа (процесс Коха). При использовании сокатализаторов (карбонилов Cu и Ag) р-цию можно вести при 0–30 °С и 0,1 МПа. Получают в осн. смеси к-т изостроения. Они отличаются низкими т-рами плавления и кипения, высокой вязкостью, хорошей р-римостью. Недостаток метода – высокоагрессивная среда.

ВЖК (см. табл. 2) применяют в произ-ве: пластичных смазок (фракции C_5—C_6, C_7—C_9, C_{20} и выше); синтетич. спиртов (C_7—C_9, C_9—C_{10}, C_{10}—C_{16}); лакокрасочных материалов – для улучшения смачиваемости и диспергирования пигментов, предотвращения их оседания, изменения вязкости красок (C_8—C_{18}); латексов и каучуков – как эмульгаторы при полимеризации бутадиенсодержащих мономеров (C_{10}—C_{13}, C_{12}—C_{16}); неионогенных ПАВ – моно- и диэтаноламидов (C_{10}—C_{16} и C_{10}—C_{13} соотв.); текстильно-вспомогат. в-в (C_{14}—C_{16}, C_{14}—C_{18}); свечном произ-ве (C_{14}—C_{20}); алифатич. аминов и амидов; мягчителей и диспергаторов ингредиентов для РТИ; добавок к ракетному топливу, увеличивающих противоизносные св-ва (C_{17}—C_{20}); искусств. кожи; депрессорных присадок к дизельным топливам (C_{21}—C_{25}).

Важнейшие индивидуальные натуральные к-ты – линолевая, линоленовая и арахидоновая, принимающие участие в синтезе простагландинов в организме человека (см. *Незаменимые жирные кислоты*), *рицинолевая кислота*, олеиновая кислота, *стеариновая кислота*.

Мощности по произ-ву ВЖК в капиталистич. странах оцениваются в 2,5 млн. т/год (1984). Загрузка мощностей 50–80%. При этом на долю синтетич. к-т приходится только 10%. Ресурсы произ-ва натуральных ВЖК значительны (см. *Жиры животные, Растительные масла*), однако фракционный состав их узок и ограничивается к-тами C_{12}—C_{18}, а гл. обр. C_{16} и C_{18}. Возросший интерес к к-там до C_{12} и выше C_{20} стимулирует развитие произ-ва ВЖК из нефтехим. сырья.

ВЖК C_6—C_{20} – умеренно токсичные в-ва; оказывают раздражающее действие на неповрежденную кожу и слизистые оболочки; ПДК паров суммы к-т 5 мг/м^3 (в пересчете на уксусную к-ту).

Лит.: Тютюнников Б. Н., Химия жиров, 2 изд., М., 1974; Брунштейн Б. А., Клнмепко В. Л., Цыркин Е. Б., Производство синтетических кислот из нефтяного и газового сырья, Л., 1970; Болотин И. М., Милосердов П. Н., Суржа Е. И., Синтетические жирные кислоты и продукты на их основе, М., 1970; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 4, N. Y.–[a. o.], 1978, p. 814–71; Hofmann P., Müller W., «Hydrocarbon Processing», 1981, v. 60, № 10, Sect. 1, p. 151–57. *Н. С. Баринов.*

ВЫСШИЕ ЖИРНЫЕ СПИРТЫ (ВЖС), техн. название одноатомных спиртов C_6—C_{20}. Св-ва нек-рых индивидуальных спиртов приведены в таблице.

Критич. параметры ($t_{крит}$ и $p_{крит}$): для C_6 337 °С и 3,41 МПа, для C_7 360 °С и 3,08 МПа, для C_8 385 °С и 2,89 МПа, для C_9 410 °С и 2,64 МПа, для C_{10} 435 °С и 2,50 МПа. Р-римость (г в 100 г воды при 20 °С): для C_6 0,59, для C_7 0,09; C_8–C_{20} практически не раств. в воде. В этаноле и эфире ВЖС раств. хорошо. Обладают всеми хим. св-вами, характерными для *спиртов*.

Осн. методы получения ВЖС.

1. Гидроформилирование (оксосинтез) олефинов C_9, C_{12}, C_6—C_{10}, C_{11}—C_{14}, C_{15}—C_{18} при 100–180 °С и 20–30 МПа [кат.–$HCo(CO)_4$] или при 160–200 °С и 5–10 МПа [кат.–модифицированный триалкилфосфином карбонил Co, $HCo(CO)_3PR_3$]. В присут. $HCo(CO)_4$ образуются альдегиды, к-рые гидрируют в спирты на медных, цинковых или никелевых катализаторах при 150–250 °С и 1–10 МПа; в присут. $HCo(CO)_3PR_3$ получают непосредственно спирты. Использование модифициров. катализатора способствует повышению выхода более ценных продуктов нормального строения. Этими способами получают спирты C_{10}, C_{13}, C_7—C_{11}, C_{12}—C_{15}, C_{16}—C_{19}. 2-Этилгексанол получают гидроформилированием пропилена с послед. альдольной конденсацией масляного альдегида и гидрированием. Перспективно получение из пропилена на $HRh(CO)(PPh_3)_3$, в присут. к-рого процесс можно вести при 60–120 °С, 0,1–5,0 МПа и концентрации катализатора в 100–1000 раз меньшей, чем в предыдущих случаях.

2. Алюмоорг. синтез, включающий присоединение $Al(C_2H_5)_3$ к этилену, окисление полученных высших $Al(Alk)_3$ до алкоголятов Al и сернокислотный гидролиз последних. Продукты р-ции – первичные спирты C_2—C_{20} нормального строения с четным числом атомов С; легко разделяются ректификацией. Достоинство процесса: высокое кач-во спиртов; недостатки: многостадийность, высокая пожароопасность, большой расход Al (ок. 100 кг на 1 т смеси спиртов C_8—C_{18}), низкий выход спиртов (70–80% в расчете на этилен).

3. Гидрирование эфиров синтетич. жирных к-т (см. *Высшие жирные кислоты*), получаемых этерификацией к-т метанолом (или бутанолом). Спирты C_{10}—C_{18} получают при гидрировании на суспендированном меднохромовом или на стационарном алюмоцинкхромовом катализаторе (280–340 °С, 20–30 МПа), спирты C_7—C_9 – на стационарном меднохромовом катализаторе (200–240 °С, 20–30 МПа). Достоинство процесса: высокий выход спиртов (более 95% от теоретического); недостатки: многостадийность, применение высокого давления.

4. Окисление парафинов (C_{12}—C_{20}) кислородом воздуха в присут. H_3BO_3 при 160–170 °С и атм. давлении. Образующиеся спирты связываются H_3BO_3 в борнокислые эфиры, далее не окисляющиеся. Спирты из них выделяют гидролизом. Этим способом получают смеси первичных и вторичных спиртов C_{12}—C_{20}. Недостатки процесса: многостадийность, высокий расход парафинов, низкое качество спиртов, получение в осн. вторичных спиртов.

5. Спирты C_8—C_{18} и C_{14}—C_{20} с четным числом атомов С получают из растит. масел (кокосового, пальмового, пальмоядрового, таллового, льняного, хлопкового, касторового) и натуральных жиров (до сер. 70-х гг.–гл. обр. из кашалотового) каталитич. гидрированием в условиях, сходных с условиями гидрирования эфиров синтетич. жирных к-т, или омылением водным либо спиртовым р-ром NaOH при 90–130 °С.

Применение. Спирты C_6—C_8 – флотореагенты, избирательные экстрагенты солей Co, V, U и др. из водных р-ров, р-рители лакокрасочных материалов, синтетич. смол. Эфиры спиртов C_6—C_{10} и дикарбоновых к-т (напр., фталаты, адипинаты, себацинаты) – пластификаторы полимеров, компоненты синтетич. смазочных масел и консистентных смазок, работающих в интервале от –65 до +120 °С. Эфиры спиртов C_7—C_9 и метакриловой к-ты – основа депрессорных присадок к моторным топливам и маслам. Спирты C_{10}—C_{18} и C_{12}—C_{18} используют гл. обр. в произ-ве анионных и неионогенных ПАВ. Спирты C_{10}—C_{20} – депрессоры испарения воды с пов-сти водоемов.

СВОЙСТВА ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ

Спирт	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4(°С)	n_D(°С)	γ(20°С), мН/м
Гексиловый $C_6H_{13}OH$	– 47,4	151,7	0,8217(20)	1,41816(20)	26,3
Гептиловый $C_7H_{15}OH$	– 32,8	176,3	0,8240(20)	1,42351(20)	26,9
Октиловый $C_8H_{17}OH$	– 16,3	195,1	0,8227(20)	1,42920(20)	27,6
Нониловый $C_9H_{19}OH$	– 5,0	213,5	0,8270(20)	1,43325(20)	28,3
Дециловый $C_{10}H_{21}OH$	6,0	231,0	0,8260(20)	1,43660(20)	28,8
Ундециловый $C_{11}H_{23}OH$	14,0	247,8	0,8252(30)	1,43918(20)	—
Додециловый $C_{12}H_{25}OH$	22,5	263,5	0,8268(30)	1,42820(60)	27,10(30)
Тридециловый $C_{13}H_{27}OH$	30,5	278,0	0,8147(30)	1,4351(50)	—
Тетрадециловый $C_{14}H_{29}OH$	39,0	293,0	0,8227(40)	1,4358(50)	23,0(30)
Пентадециловый $C_{15}H_{31}OH$	45,0	307,9	0,8173(50)	1,4408(50)	—
Гексадециловый $C_{16}H_{33}OH$	48,5	322,3	0,8180(50)	1,4283(79)	24,6(30)
Гептадециловый $C_{17}H_{35}OH$	54,0	336,4	0,8190(60)	1,4392(60)	—
Октадециловый $C_{18}H_{37}OH$	58,5	349,5	0,8197(60)	1,4390(60)	25,6(30)
Нонадециловый $C_{19}H_{39}OH$	62,5	299(100 мм рт. ст.)	0,8366(20)	1,4250(20)	—
Эйкозиловый $C_{20}H_{41}OH$	65,3	220 (2 мм рт. ст.)	0,8373(20)	1,4531(20)	—

компоненты пеногасителей в процессах выпаривания и брожения, ускорители вулканизации; текстильно-вспомогат. в-ва; сырье в произ-ве пластификаторов, оксидов третичных аминов, ингибиторов коррозии. Вторичные спирты C_{12}—C_{20} – основа неионогенных ПАВ.

ВЖС огнеопасны. Взрывоопасиость уменьшается с увеличением мол. массы, напр. т-ры вспышки и воспламенения для C_6 соотв. 62 и 50 °С (КПВ паров 0,84–5,40%), для C_7 53 и 35 °С (КПВ 0,20–22,30%), для C_8 64 и 56 °С (КПВ 0,20–30,30%), для C_7 102 и 111 °С, для C_{12}—C_{16} 137 и 153 °С.

Спирты C_6—C_{10} раздражают слизистые оболочки, слабо – кожу, проникают через нее, поражают зрение и паренхиматозные органы; ПДК для нормальных спиртов C_6, C_7, C_8, C_9 и C_{10} 10 мг/м^3, для изооктанола 50 мг/м^3. Спирты C_{12}—C_{20} практически нетоксичны.

Суммарное мировое произ-во ВЖС превышает 3 млн. т/год (из них оксосинтезом – более 2 млн. т), спиртов C_{12}—C_{20} – 860 тыс. т/год (660 тыс. т – на основе нефтяного сырья, остальное – из натурального). Наиб. многотоннажный продукт из индивидуальных ВЖС – *2-этилгексанол.*

Лит.: Высшие жирные спирты, М., 1970; Коваль Л.П., Бавика В.И., Дерновая А.И., Производство и потребление высших жирных спиртов. Тематический обзор, М., 1982.

Н. С. Баринов.

ВЫЩЕЛА́ЧИВАНИЕ, извлечение одного или неск. компоиентов из твердых тел (руд, концентратов, промежут. продуктов, иногда отходов произ-ва) водным р-ром, содержащим щелочь, к-ту или др. реагент, а также с использованием определенных видов бактерий; частный случай *экстрагирования* из твердой фазы. Обычно В. сопровождается хим. р-цией, в результате к-рой извлекаемый компонент переходит из формы, не растворимой в воде, в растворимую.

В гидрометаллургич. схемах переработки рудного сырья В. обычно проводят после измельчения руды и ее обогащения. Иногда перед В. руды и концентраты обжигают в окислит. атмосфере (иа воздухе) или в присут. добавок (CaO, $CaSO_4$, H_2SO_4, сульфатов, хлоридов, фторосиликатов и др.), что способствует вскрытию минералов и переводу их в иные, легкорастворимые хим. соединения. Вслед за В. проводят разделение жидкой и твердой фаз путем отстаивания, фильтрации и др. методами.

Чаще всего применяют агитационное В. Его проводят в реакторах с мех. (с помощью мешалок), пневматич. (путем подачи воздуха, острого пара или др. газов) или комбииировапием. Важное значение имеет размер частиц твердого в-ва и его концентрация в системе. Увеличение степени измельчения до определенного предела повышает скорость процесса и конечную степень извлечения благодаря росту пов-сти контакта фаз и большей доступности заблокированных пустой породой включений растворяемого минерала. Однако слишком тонкий помол приводит к повышению вязкости смеси, резко усложняет послед. разделение фаз и требует большого расхода энергии. Средний размер частиц при В. редко бывает менее 50–75 мкм. При понижении концентрации твердой фазы облегчается перемешивание, однако при этом повышается расход выщелачивающего реагента и затрудняется послед. фильтрация. При малом кол-ве жидкости система становится слишком вязкой и плотной. Обычно соотношение по массе жидкой и твердой фаз при В. составляет от 0,7 до 6 (чаще всего 1–2) и зависит от состава выщелачиваемого материала, р-римости извлекаемого соед. и др. факторов.

Для снижения расхода реагентов и повышения степени извлечения агитационное В. проводят в прямо- или противоточных каскадах из 3–5 аппаратов (ступеней). Применяют также процессы в псевдоожиженном слое твердого материала, при к-ром ожижающим агентом служит выщелачивающий р-р, и в движущемся с большой скоростью потоке пульпы (струйное В.).

В. проводят также при повыш. давлении в автоклавах. При этом повышается т-ра процесса, его скорость, увеличивается степень извлечения, снижается расход реагентов, резко сокращается длительность процесса. Кроме того, повышение давления увеличивает р-римость O_2, что ускоряет окисление извлекаемых компонентов воздухом. Так, при окислит. В. сульфидов металлов в автоклавах в присут. воздуха они окисляются до сульфатов, в результате чего сокращается расход необходимой для В. H_2SO_4. Автоклавы для В. могут работать при 200–300 °С и давл. 16–80 МПа. Они бывают горизонтальными (с мех. перемешиванием) и вертикальными (с перемешиванием и обогревом острым паром).

В.– сравнительно медленный процесс, поэтому его интенсифицируют путем мех., ультразвукового и термич. активирования твердых в-в, наложением электрич. полей, с помощью вибраций и пульсаций. С целью интенсификации В. иногда проводят одновременно с ионным обмеиом.

В., осуществляемое путем просачивания р-ра через слой твердого пористого материала, наз. перколяционным. Скорость просачивания зависит от пористости (отиошение объема пор к общему объему), содержания мелких (иловых) частиц в твердом материале и высоты слоя. При проведении процесса в спец. аппаратах – перколяторах скорость просачивания должна быть не ниже 2 см/с. В. в перколяторах – малоинтенсивный процесс; используют его редко.

Более широко применяют перколяционный процесс для кучного и подземного В. в сочетании с иоиообменным извлечением металла. При кучном В. материал (напр., старые отвалы, гранулированный рудный концентрат), уложенный в бурты на водонепроницаемом, слегка наклоиком основании, обрабатывают жидким реагентом. По истечении длит. времени (от суток до месяцев) накопившийся в сборниках р-р перерабатывают. Более интенсивный процесс этого типа – В. с замесом. Жидкий реагент и твердый материал перемешивают в виитовом конвейере, к-рый одновременно служит и для укладки материала в бурты.

Подземное В. состоит в подаче выщелачивающего р-ра под землю непосредственно в рудное тело или в слой специально подготовленной руды и выкачивании р-ра, просочившегося через слой руды, на пов-сть. Известны два осн. варианта подземного В.– скважинный (бесшахтный) и шахтный. В первом случае используют систему определенным образом расположенных скважин для подачи выщелачивающего р-ра и выкачивания продукционного р-ра, во втором – старые или специально созданные шахты, подготовленные подземные камеры с обрушенной рудой, а для сбора продукциоиного р-ра – штольни или штреки. При разработке месторождений руд радиоактивных и цветных металлов часто применяют комбииировапие системы подземного В.: из элементов скважинных и шахтных систем В.; из элементов систем шахтного В. и к.-л. другого типа В.

Подземное В., применяемое обычно при глубине залегания рудного тела не более 600 м, позволяет резко сократить объемы капитальных вложеиий и сроки стр-ва предприятий, повысить в 2–4 раза производительность труда, значительно уменьшить вредное воздействие на природу (не нарушать ландшафт, резко сиизить кол-во твердых отходов и вредных в-в, выносимых на пов-сть земли, сравнительно просто восстанавливать отработанные участки).

Несмотря иа определенные требования при выборе участков для подземного В. (наличие подстилающих водонепроницаемых горных пород, высокая проницаемость самого рудного тела, удобная гидрологич. обстановка и др.), таким путем в нек-рых странах добывают до 10% U и до 18% Cu.

При бактериальном В. используется способность автотрофных бактерий (Thiobacillus ferrooxidant, Ferrobacillus thiooxidant и др.) поглощать для своей жизнедеятельности энергию, выделяемую при окислении сульфидов и тиосульфатов металлов, серы, а также при переходе Fe^{2+} в Fe^{3+}. Указанные бактерии содержат в-ва, катализирующие эти р-ции. В результате образуется H_2SO_4 или соли Fe^{3+}, к-рые можно применять как реагенты для В. Наиб. активность бактерий наблюдается при 30–35 °С и определенной

кислотности среды. Бактериальное В. сочетают с подземным, культивируя бактерии перед подачей под землю в спец. емкостях.

В. используют в технологии цветных (Al, Au, Cd, Cu, In, Tl и др.) и редких (Be, Li, Mo, Nb, Re, W, Ta, U и др.) металлов, при получении B, Ge, Se, Te. Кучное В. применяют для извлечения Ag, Au, Cu, U, подземное – U, Cu, Ag, Co, Fe, Ni и др., бактериальное – Cu и U; последний способ перспективен для переработки силикатных руд, содержащих Al, As, Mn, Ni и др. металлы.

Лит.: Плаксин И. Н., Юхтанов Д. М., Гидрометаллургия, М., 1949; Автоклавные процессы в цветной металлургии, М., 1969; Каравайко Г. И., Кузиецов С. И., Голомзик А. И., Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд, М., 1972; Добыча урана методом подземного выщелачивания, под ред. В. А. Мамилова, М., 1980; Плаксин И. Н., Гидрометаллургия. Избр труды, М., 1972; Полькин С. И., Адамов Э. В., Панин В. В., Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов, М., 1982; Романков П. Г., Курочкина М. И., Экстрагирование из твердых материалов, Л, 1983; Зелнкман А. Н., Вольдман Г. М., Беляевская Л. В., Теорня гидрометаллургических процессов, 2 изд., М., 1983. *Б. В. Громов, Э. Г. Раков.*

ВЮРЦА РЕАКЦИЯ, коиденсацня алкилгалогенидов под действием Na (реже – Li или K) с образованием предельных углеводородов:

$$2RHal + 2Na \rightarrow R—R + 2NaHal,$$

где Hal – обычно Br или I. При использовании в р-ции разл. алкилгалогенидов (RHal и R′Hal) образуется трудноразделяемая смесь всех возможных продуктов (R—R, R′—R′, R′—R).

В. р. легко протекает, если алкилгалогенид имеет большую мол. массу, а галоген связан с первичным атомом С. Процесс проводят при низких т-рах в сольватирующих р-рителях. Так, в ТГФ р-ция осуществляется быстро и с хорошим выходом уже при $-80\,^{\circ}C$.

Предполагается, что механизм р-ции включает образование ион-радикалов и радикалов:

$$RHal + Na \rightarrow [RHal]^{\cdot -} + Na^{+}$$

$$[RHal]^{\cdot -} \rightarrow R^{\cdot} + Hal^{-}$$

$$2R^{\cdot} \rightarrow R—R$$

Одиако факт обращения конфигурации нек-рых оптически активных алкилгалогенидов (напр., 2-хлороктана в р-ции с Na) не исключает возможности гетеролитич. механизма.

Р-ция открыта Ш. Вюрцем в 1855 и используется гл. обр. для получения углеводородов с длинной углеродной цепью. В др. случаях, особенно при получении несимметричных алканов, применяют разл. модификации В. р., рассмотренные ниже.

Для синтеза жирноароматич. соед. используют модификацию Фиттига (р-цию Вюрца–Фиттига):

$$ArHal + RHal + 2Na \rightarrow Ar—R + 2NaHal$$

Р-ция открыта Р. Фиттигом в 1855.

Часто с хорошим выходом образуются алканы с использованием реактива Гриньяра, напр.:

$$2CH_3(CH_2)_3MgCl \xrightarrow{AgCl} CH_3(CH_2)_6CH_3$$

$$CH_3MgCl + (CH_3)_3CCl \rightarrow C(CH_3)_4 + MgCl_2$$

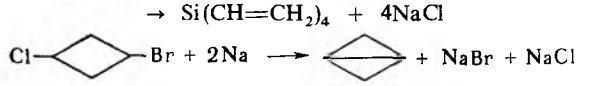
Несимметричные предельные углеводороды получают, используя медьорг. соед.:

$$R'Hal + R_2CuLi \rightarrow R—R' + LiHal + RCu$$

Р-цию, подобную В. р., используют для синтеза элементоорг. соед. и бициклич. соед., напр.:

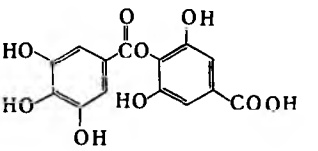
$$SiCl_4 + CH_2{=}CHCl + 4Na \rightarrow$$

$$\rightarrow Si(CH{=}CH_2)_4 + 4NaCl$$



Лит. Реакцин металлоорганических соединений как редокс-процессы, М., 1981, с. 16–38. *Е. Г. Тер-Габриэлян.*

ВЯЖУЩИЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ СРЕДСТВА, применяют гл. обр. для лечения воспалит. процессов слизистых оболочек и кожи. В месте нанесения В. л. с. происходит коагуляция белков внеклеточной жидкости, находящихся на пов-сти клеток. Образующаяся при этом плеика предохраняет окончания чувствит. нервов от раздражающих воздействий внеш. факторов, благодаря чему В. л. с. оказывают обезболивающее действие, вызывают сужение сосудов, понижают их проницаемость, уменьшают экссудацию, снижают активность нек-рых ферментов.



К В. л. с. растит. происхождения относятся дигалловая, или галлодубильная, к-та (см. ф-лу, т. пл. 218 °C), к-рую выделяют из чернильных орешков (наросты на побегах малоазиатского дуба) или из растений сумах и скумпия, а также содержащие дубильные в-ва отвары и настои коры дуба, корневища змеевика, плодов черники, листьев шалфея и др. В кач-ве В. л. с. широко используют также соед. металлов, напр. $Pb(OOCCH_3)_2 \cdot 3H_2O$, $BiNO_3(OH)_2$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и ZnO. При концентрации в воде до 1% эти соед. оказывают вяжущее действие, при более высоких концентрациях – прижигающее. *Г. Я. Шварц.*

ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ, минер. или орг. строительные материалы, применяемые для изготовления бетонов, скрепления отдельных элементов строит. конструкций, гидроизоляции и др.

Минеральные вяжущие материалы – тонкоизмельченные порошкообразные материалы (*цементы, гипс, известь* и др.), образующие при смешении с водой (в отдельных случаях – с р-рами солей, к-т и щелочей) пластичную удобоукладываемую массу, затвердевающую в прочное камневидное тело и связывающую частицы твердых заполнителей и арматуру в монолитное целое. Твердение минер. В. м. осуществляется вследствие процессов растворения, образования пересыщенного р-ра и коллоидальной массы; последняя частично или полностью кристаллизуется. Делятся минер. В. м. на гидравлические, воздушные, кислотоупорные, автоклавные и фосфатные.

Гидравлические В. м. при смешении с водой (затворении) твердеют и продолжают сохранять или наращивать свою прочность в воде. К ним относятся разл. цементы и гидравлич. известь. Последняя получается обжигом мергелистых известняков при 900–1100 °C; она состоит из $2CaO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot Al_2O_3$, $CaO \cdot Fe_2O_3$, CaO, MgO и кварца. При твердении гидравлич. извести происходят взаимод. CaO с водой и CO_2 воздуха и кристаллизация образующихся продуктов. Силикат, алюминат и феррат(II) Ca, реагируя с водой, образуют соед., придающие прочность изделиям из гидравлич. извести. Гидравлич. В. м. применяют в стр-ве наземных, подземных и гидротехн. сооружений, подвергающихся постоянному воздействию воды.

Воздушные В. м. при смешении с водой твердеют и сохраняют прочность только на воздухе. К ним относятся воздушная известь, гипсово-аигидритные и магнезиальные В. м. Первая получается обжигом материалов, содержащих $CaCO_3$ (известняк, мел, известковый туф), при 1100–1300 °C; она состоит в осн. из CaO (негашеная известь, или кипелка). При смешении с водой негашеная известь переходит в гашеную – $Ca(OH)_2$, к-рая постепенно кристаллизуется и с CO_2 воздуха образует $CaCO_3$. Применяют воздушную известь для изготовления строит. р-ров для кладки стен и штукатурки, не подвергающихся воздействию воды.

Гипсово-ангидритные В. м. получают обжигом прир. гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, ангидрита ($CaSO_4$) или вторичных продуктов хим. пром-сти, содержащих гипс (напр., фосфогипса, борогипса). В зависимости от условий термич. обработки, скорости схватывания и твердения гипсовые В. м. могут быть: 1) быстросхватывающимися, быстротвердеющими и низкообжиговыми (т-ра обжига 110–190 °C); к ним отно-

сят гипс строительный (алебастр), формовочный, высокопрочный медицинский; 2) медленносхватывающимися и медленнотвердеющими высокообжиговыми (т-ра обжига 600–900 °С) – ангидритовые вяжущие (ангидритовый цемент), высокообжиговый гипс (эстрихгипс), отделочный гипсовый цемент. Ангидритовые вяжущие используют после совместного помола с катализаторами твердения – известью, сульфатами, обожженным доломитом и др. Гипсово-ангидритные В. м. применяют для изготовления панелей, перегородок, плит, стеновых камней, архитектурно-декоративных изделий, моделей и форм в фарфоро-фаянсовой и керамич. пром-сти, ортопедич. корсетов и др.

Магнезиальные В. м. получают обжигом прир. магнезита или доломита при 750–800 °С. Каустич. магнезит содержит в осн. MgO, каустич. доломит – MgO и $CaCO_3$. В отличие от др. минеральных В. м. их затворяют р-рами $MgCl_2$ или $MgSO_4$; при этом образуется $MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 7H_2O$, к-рый затем медленно переходит в $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$. Применяют магнезиальные вяжущие обычно в смеси с древесными заполнителями для изготовления строит. материалов – ксилолита и фибролита, термоизоляц. материалов, штукатурных р-ров, искусств. мрамора и др.

Кислотоупорные В. м. состоят в осн. из кислотоупорного цемента, содержащего тонкоизмельченную смесь кварцевого песка и Na_2SiF_6; их затворяют, как правило, водными р-рами силиката Na или K (см. *Стекло растворимое*), они длительно сохраняют свою прочность при воздействии к-т. При твердении осуществляется р-ция:

$$Na_2SiF_6 + H_2O + 2Na_2SiO_3 \rightarrow 6NaF + 3Si(OH)_4$$

Применяют кислотоупорные В. м. для произ-ва кислотоупорных замазок (см. также *Мастики*), строит. р-ров и бетонов при стр-ве хим. предприятий.

В. м. автоклавного твердения состоят из известково-кремнеземистых и известково-нефелиновых вяжущих (известь, кварцевый песок, нефелиновый шлам) и твердеют при обработке в автоклаве (6–10 ч, давление пара 0,9–1,3 МПа). К таким В. м. относятся также песчанистые портландцементы и др. вяжущие на основе извести, зол и малоактивных шламов. Применяют в произ-ве изделий из силикатных бетонов (блоки, силикатный кирпич и др.).

Фосфатные В. м. состоят из спец. цементов; их затворяют H_3PO_4 с образованием пластичной массы, постепенно затвердевающей в монолитное тело и сохраняющей свою прочность при темп-рах выше 1000 °С. Обычно используют титанофосфатный, цинкофосфатный, алюмофосфатный и др. цементы. Такие В. м. применяют для изготовления огнеупорной футеровочной массы и герметиков для высокотемпературной защиты металлич. деталей и конструкций в произ-ве огнеупорных бетонов и др.

Органические вяжущие материалы – в-ва орг. происхождения, способные переходить из пластич. состояния в твердое или малопластичное в результате полимеризации или поликонденсации. По сравнению с минер. В. м. они менее хрупки, имеют большую прочность при растяжении. К ним относятся продукты, образующиеся при переработке нефти (асфальт, битум), продукт термич. разложения древесины (деготь), а также синтетич. термореактивные полиэфирные, эпоксидные, феноло-формальд. смолы. Применяют орг. В. м. в стр-ве дорог, мостов, полов производств. помещений, рулонных кровельных материалов, асфальтополимербетонов и др. (см. *Битумные материалы*).

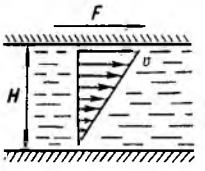
Лит.: Химия цементов, под ред. Х. Ф. У. Тейлора, пер. с англ., М., 1969; Пащенко А. А., Сербин В. П., Старчевская Е. А., Вяжущие материалы, К., 1975; Бутт Ю. М., Сычев М. М., Тимашев В. В., Химическая технология вяжущих материалов, М., 1980.

П. Ф. Румянцев.

ВЯЗКОСТЬ, 1) св-во газов и жидкостей оказывать сопротивление необратимому перемещению одной их части относительно другой при сдвиге, растяжении и др. видах деформации. В. характеризуют интенсивностью работы, затрачиваемой на осуществление течения газа или жидкости с определенной скоростью. При ламинарном сдвиговом течении жидкости между двумя плоскопараллельными пластинками, верхняя из к-рых движется с постоянной скоростью v под действием силы F, а нижняя неподвижна, слои жидкости перемещаются с разными скоростями – от максимальной у верх. пластинки до нуля у нижней (рис. 1). При этом касательное напряжение $\tau = F/S$, а скорость деформации $\dot{\gamma} = v/H$, где S – площадь пластинок, H – расстояние между ними. Если между τ и $\dot{\gamma}$ имеется линейная зависимость, жидкость наз. ньютоновской; отношение $\tau/\dot{\gamma}$ наз. динамической В. (или просто вязкостью) η. Величину, равную отношению В. в-ва к его плотности, наз. кинематич. В., обратную В. величину – текучестью. В общем случае пространств. течения для ньютоновских жидкостей имеет место линейная зависимость между тензорами напряжений и скоростей деформации. Жидкости, для к-рых указанные зависимости ие являются линейными, наз. неньютоновскими (см. *Реология*).

В системе СИ значения В. η выражают в Па·с. Для газов η составляет обычно от 1 до 100 мкПа·с, для воды при 20 °С 1 мПа·с, для большинства низкомол. жидкостей до 10 Па·с. Расплавленные металлы по порядку величины η близки к обычным жидкостям.

В. низкомол. жидкостей, относящихся к одному гомологич. ряду, примерно линейно растет с увеличением мол. массы в-ва; она увеличивается также с введением в молекулу циклов или полярных групп. В. разб. суспензий и эмульсий линейно возрастает с увеличением относит. объема дисперсной фазы. В. р-ров и расплавов полимеров достигает 0,1 МПа·с, каучуков и резиновых смесей, битумов и асфальтов – 100 МПа·с. В отличие от низкомол. гомологов, В. полимеров растет пропорционально их мол. массе не линейно, а в степени 3,5, т. е. гораздо сильнее.



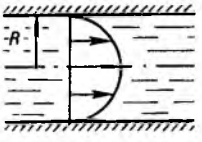


Рис. 1. Распределение скоростей при ламинарном сдвиговом течении ньютоновской жидкости (пояснения в тексте).
Рис. 2. Распределение скоростей при ламинарном течении ньютоновской жидкости в канале (пояснения в тексте).

С повышением т-ры В. газов увеличивается, поскольку она обусловлена интенсивностью теплового движения. В. гелия при приближении к 0 К становится исчезающе малой (т. н. сверхтекучее состояние). В. жидкостей с повышением т-ры уменьшается благодаря снижению энергии межмол. взаимод., препятствующих перемещению молекул. В представлениях теории своб. объема (см. *Жидкость*) установлено количеств. соответствие между увеличением своб. объема жидкости и ее В. с ростом т-ры.

С увеличением давления В. всегда возрастает (см. *Давление*). При течении жидкости в цилиидрич. канале из-за тормозящего действия вязкого сопротивления устанавливается распределение скоростей по радиусу канала: у стенки канала она равна нулю, а в центре максимальна. При ламинарном течении ньютоновской жидкости профиль скоростей оказывается параболическим (рис. 2), и В. выражается через перепад давления Δp, требуемый для создания определенного объемного расхода Q: $\eta = \pi R^4 \Delta p / 8ZQ$, где R – радиус, Z – длина канала (ф-ла Гагена – Пуазёйля).

Для мн. расплавов и р-ров полимеров и коллоидных систем, в отличие от низкомол. жидкостей, В. зависит от режима течения (т. е. от $\dot{\gamma}$ или τ). Поэтому при характеристике таких сред необходимо указывать условия измереиия В. (значения $\dot{\gamma}$ или τ). Различают: наибольшую ньютоновскую В. (или В. неразрушенной структуры), отвечающую предельно низким τ; эффективную (или «структурную») В., зависящую от уровня действующих в среде напряжений; наименьшую ньютоновскую В. (или В. предельно разрушенной структуры), измеряемую при наиб. интенсивном режиме деформирования, когда В. перестает зависеть от τ.

Значением В. характеризуют переход некристаллизующихся (переохлажденных) жидкостей из текучего в стеклообразное состояние при охлаждении. Т-ру, при к-рой В. достигает 10^{11}–10^{12} Па·с, условно принимают за т-ру стеклования. Свойства разб. р-ров полимеров оценивают т. наз. характеристической В. («предельным числом В.»), к-рая определяется как $[\eta] = \lim[(\eta - \eta_s)/\eta_s C]$ при $C \to 0$, где η_s – В. р-рителя, а C – концентрация р-ра. Величина $[\eta]$ связана с размерами и формой макромолекул в р-ре и используется для их определения.

Вследствие высокой чувствительности В. жидкостей к мол. массе и строению молекул ее измерения служат основой физ.-хим. методов анализа и контроля технол. процессов (см. *Вискозиметрия*). Значения В. среды обусловливают мощность мешалок, насосов и т. п., оказывая влияние на скорость тепло- и массопереноса. Температурная зависимость В. – важнейшая характеристика нефтепродуктов, особенно смазочных материалов.

2) Способиость твердых тел необратимо поглощать энергию, затрачиваемую на их деформацию без течения (внутреннее трение). Обычно поглощение энергии при деформировании упругих тел мало, но оно может заметно возрастать в нек-рых узких температурных диапазонах, наз. областями релаксац. переходов. При деформировании эластомеров (каучуков и резин) наблюдается заметное поглощение энергии, сопоставимое с энергией упругих колебаний, что приводит к разнообразным гистерезисным явлениям при их деформировании, в частности к значит. саморазогреву при многократных циклич. деформациях.

Лит.: Гатчек Э., Вязкость жидкостей, пер. с англ., 2 изд., М.–Л., 1935; Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Реология полимеров, М., 1977, с. 120–235.

См. также лит. при ст. *Растворы полимеров.* *А. Я. Малкин*

ВЯЗКОТЕКУЧЕЕ СОСТОЯНИЕ, одно из основных физ. состояний конденсиров. тел (гл. обр. линейных орг. полимеров и неорг. стекол), при к-ром они обладают текучестью, т. е. доминирующий вклад в их полную деформацию вносит необратимая составляющая (вязкое течение). Переход в В. с. возможен при т-рах, превышающих т-ру текучести ($T_т$) полимера, к-рая зависит от скорости (частоты) или длительности нагружения: $T_т$ тем выше, чем больше скорость (меньше время). Для эластомеров $T_т$ обычно ниже комнатной т-ры, для пластиков – выше. Полимер м. б. переведен в В. с. и при добавлении к нему низкомол. р-рителя, понижающего $T_т$; этот путь особенно важен для жесткоцепных полимеров, разлагающихся при нагр. без перехода в В. с. Осн. характеристика материала в В. с. – *вязкость.*

В вязкотекучих средах, обладающих высокой вязкостью, флуктуационные упорядоченные образования могут длит. время сохраняться в сравнительно больших (в молекулярном масштабе размеров) объемах. Это проявляется в структурной и физ.-хим. «памяти» материала к его термич. и мех. предыстории и отражается на кинетике и характере структурообразования при охлаждении, а также на реологич. св-вах расплава.

На вязкое течение в-ва в В. с. могут накладываться обратимые деформации. Соотношение между необратимой и обратимой составляющими деформации зависит от природы в-ва, а для конкретного материала – от т-ры и временно́го фактора; определяющим во всех случаях является соотношение между временем релаксации материала и длительностью мех. воздействия на него. Особенности реологич. св-в полимеров, находящихся в В. с., проявляются при достижении нек-рой критич. мол. массы (ее значение зависит от гибкости макромолекул), при к-рой переплетающиеся макромолекулы могут образовывать флуктуац. сетку, что обусловливает развитие в материале высокоэластич. деформаций (см. *Высокоэластическое состояние*).

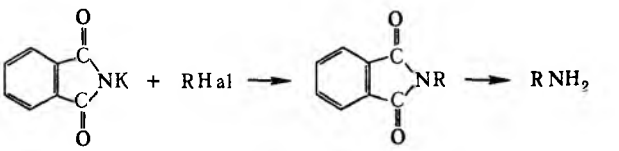
Переход полимеров в В. с. необходим при их переработке экструзией, литьем под давлением, прессованием, вальцеванием и др. методами, т. к. благодаря необратимым деформациям материалу м. б. придана при его формовании заданная конфигурация.

Лит.: Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Реология полимеров, М., 1977

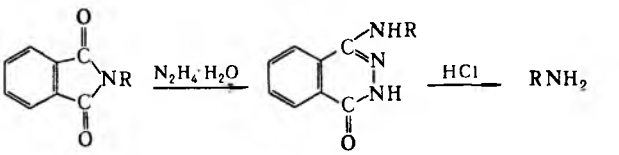
А. Я. Малкин

Г

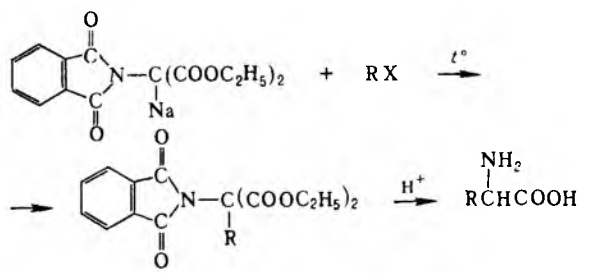
ГАБРИЭ́ЛЯ РЕА́КЦИЯ, синтез первичных аминов алкилированием фталимида К алкилгалогенидами с последующим расщеплением образующегося N-замещенного фталимида:



Для получения алкилфталимидов без р-рителя или в неполярных р-рителях требуется длит. нагревание при 100–200 °С. Применение полярных р-рителей (ацетонитрила, ацетона, ДМФА, ДМСО и др.) позволяет снизить т-ру р-ции (вплоть до комнатной) и использовать вместо фталимида К имид в присут. K_2CO_3 или Na_2CO_3. Активность алкилгалогенидов падает в ряду: RI > RBr > RCl ≫ RF. При получении низших жирных аминов замена алкилгалогенидов тозилатами (эфирами *п*-толуолсульфокислоты) часто дает лучшие выходы. Вместо фталимида иногда используют сукцинимид. N-Алкилфталимиды расщепляются нагреванием со щелочами, к-тами или лучше всего с гидразингидратом (особенно в синтезе аминов, содержащих чувствительные к гидролизу группировки):



Вариант Г. р. – получение α-аминокислот алкилированием Na-производного фталимидомалонового эфира алкилгалогенидами с послед. гидролизом (наз. также Сёренсена р-цией), напр.:



Г. р. позволяет получать первичные амины без примеси вторичных или третичных. Р-цию широко применяют для синтеза алифатич. и жирноароматич. аминов, аминоалкилгалогенидов, аминоспиртов, аминотиолов, диаминов, аминонитрилов, аминоальдегидов и др.

Р-цию наблюдали впервые в 1884 К. Грабе и А. Пикте, с 1887 она подробно изучалась З. Габриелем.

Лит.: Вейганд К., Хильгетаг Г., Методы эксперимента в органической химии, пер. с нем., М., 1968, с. 413–45; Gibson M.S., Bradshaw R.W., «Angew. Chem.», 1968, Jahrg. **80**, H. 23, S. 986–96.

Н. П. Гамбарян.

ГАДОЛИ́НИЙ (от имени Ю. Гадолина; лат. Gadolinium) Gd, хим. элемент III гр. периодич. системы, ат. н. 64, ат. м. 157,25; относится к *редкоземельным элементам* (входит в иттриевую подгруппу лантаноидов). Состоит из семи стабильных изотопов с мас. ч. 152, 154–158, 160. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $4{,}6 \cdot 10^{25}$ м^2. Конфигурация внеш. электронных оболочек $4f^7 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$; степень окисления +3, редко +2 и +1; энергия ионизации $Gd^0 \rightarrow Gd^+ \rightarrow Gd^{2+} \rightarrow Gd^{3+}$ соотв. 8,9939, 16,9085, 20,63, 44,0 эВ; атомный радиус 0,179 нм; ионный радиус (в скобках указано координац. число) Gd^{2+} 0,092 нм (4), 0,109 нм (6), Gd^{3+} 0,115 нм (6), 0,128 нм (8).

Содержание в земной коре $5{,}4 \cdot 10^{-4}$% по массе, в морской воде $6 \cdot 10^{-7}$ мг/л. Вместе с др. РЗЭ находится в минералах гадолините, монаците, бастнезите, ксенотиме, апатите.

Г.–металл светло-серого цвета. До 1260 °С устойчив α-Gd, решетка гексагон. плотноупакованная типа Mg (a = = 0,36360 нм, c = 0,57826 нм, z = 2, пространств. группа $P6_3/mmc$, плотн. 7,895 г/см^3). Выше 1260 °С устойчив β-Gd, решетка кубическая типа α-Fe (a = 0,406 нм, z = 2, пространств. группа $Im3m$, плотн. 7,80 г/см^3), ΔH^0 перехода $\alpha \rightleftarrows \beta$ 3,9 кДж/моль. Т. пл. 1312 °С, т. кип. 3280 °С; C_p^0 37,1 Дж/(моль·К), $\Delta H^0_{пл}$ 10 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 360 кДж/моль; S^0_{298} 67,9 Дж/(моль·К); давление пара при 1280 °С 0,0186 Па; теплопроводность 11,0 Вт/(м·К); ρ $1{,}43 \cdot 10^{-6}$ Ом·м (273 К); температурный коэф. линейного расширения $8{,}28 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$; предел текучести 182 МПа (20 °С). Ферромагнетик (точка Кюри 292 К). Легко поддается мех. обработке.

Г. медленно окисляется на воздухе при ~20 °С, выше 100 °С – быстро; взаимод. с минер. к-тами (кроме фтористоводородной), не взаимод. с р-рами щелочей. Реагирует с H_2, N_2, галогенами при нагревании.

Оксид (сесквиоксид) Gd_2O_3 – белые кристаллы; существует в двух модификациях: с моноклинной решеткой (a = = 1,408 нм, b = 0,3571 нм, c = 0,8764 нм, β = 100,03°, z = 6, пространств. группа $C2/m$) и с кубической (a = 1,0812 нм, пространств. группа $Ia3$, плотн. 7,618 г/см^3); т-ра полиморфного перехода ок. 2300 °С; т. пл. 2350 °С; C_p^0 105,52 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ –1820,5 кДж/моль; S^0_{298} 150,6 Дж/(моль·К); не раств. в воде. Получают разложением $Gd_2(C_2O_4)_3$, $Gd(NO_3)_3$ или др. на воздухе, обычно при 800–1000 °С.

Хлорид $GdCl_3$ – белые кристаллы с гексагон. решеткой (a = 0,7363 нм, c = 0,4105 нм, z = 2); т. пл. 605 °С, т. кип. 1595 °С; плотн. 4,541 г/см^3; C_p^0 98,3 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ –1005,4 кДж/моль; хорошо раств. в воде. Получают взаимод. Cl_2 с $Gd_2(C_2O_4)_3$ и CCl_4 выше 200 °С, хлорированием Г. выше 200 °С и др.

Фторид GdF_3 – белые кристаллы; при обычных условиях устойчива модификация с орторомбич. решеткой (a = = 0,6570 нм, b = 0,6984 нм, c = 0,4398 нм, z = 4, пространств. группа $Pnma$, плотн. 7,058 г/см^3), к-рая при 1075 °С переходит в гексагональную с плотн. 7,33 г/см^3; т. пл. 1232 °С; C_p^0 89,71 Дж/(моль·К), $\Delta H^0_{обр}$ –1713,3 кДж/моль. Получают взаимод. соед. Gd(III) с газообразным HF или водных р-ров соед. Gd(III) с фтористоводородной к-той, термич. разложением фтораммонийных комплексов (напр., $(NH_4)_3[GdF_6] \cdot nH_2O$) при 400–500 °С и др.

При переработке руд, содержащих РЗЭ, Г. концентрируется вместе с Sm, Eu, Tb, Du и Y, от к-рых он отделяется методами экстракции и ионного обмена. Металлич. Г. получают восстановлением $GdCl_3$ или GdF_3 кальцием. Г.–компонент магн. сплавов с Fe, Ni, Co; перспективный материал регулирующих стержней ядерных реакторов (поглотитель нейтронов). Gd_2O_3, активированный Eu,–люминофор красного свечения, оксисульфид Gd, активированный Tb,–рентгенолюминофор. Гадолиний-галлиевый гранат–материал подложек для наращивания эпитаксиальных пленок железных гранатов, ювелирный поделочный камéнь и др. (см. *Гранаты синтетические*).

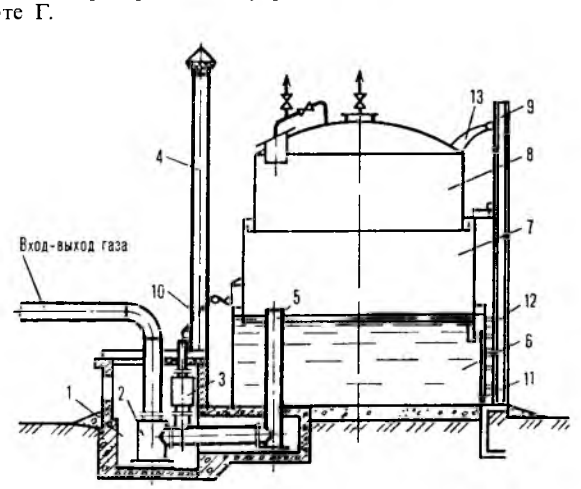
Г. открыт в 1880 Ж. Мариньяком.

Лит. см. при ст. *Редкоземельные элементы.*

Л. И. Мартыненко, С. Д. Моисеев, Ю. М. Киселев.

ГАЗГО́ЛЬДЕРЫ (англ. gasholder, от gas – газ и holder – держатель), сооружения для хранения газов под избыточным давлением. По его величине различают Г. низкого (до 4–5 кПа) и высокого (до 3 МПа) давлеиия, по способу герметизации газового пространства – мокрые и сухие. В первых герметизация осуществляется с помощью гидравлич. (обычно водяного) затвора, во вторых – любыми др. способами (напр., с применением сальниковых уплотиеиий).

Мокрый Г. (см. рис.) состоит из стального резервуара для воды с внеш. и внутр. направляющими, одного (колокол) или двух (колокол и телескоп) подвижиых звеньев для хранения газа, т. наз. камеры газового ввода (вывода), автоматич. системы указания объема газа и сигнализации положения колокола, а также предохранит. устройств и ср-в отопления и вентиляции камеры и подогрева воды в резервуаре Г. в зимнее время. Колокол и телескоп – вертикальные цилиндрич. резервуары (первый, монтируемый внутри второго, – с крышей, ио без дна, второй – без крыши и дна), устанавливаемые в другом вертикальном цилиндрич. резервуаре (с дном, ио без крыши) большего диаметра, заполненном водой, к-рая обеспечивает герметизацию газового пространства внутри подвижных звеньев при работе Г.



Мокрый газгольдер: *1* – камера газового ввода (вывода), *2* – гидравлич. затвор, *3* – клапанная коробка автоматич. сброса газа; *4* – труба сброса газа; *5* – газовый стояк; *6* – резервуар с водой, *7* – телескоп; *8* – колокол; *9*, *11* – соотв. внешняя и внутренняя направляющие; *10* – подъемное приспособление; *12*, *13* – соотв. нижний и верхний ролики.

Подача газа под колокол и телескоп производится по трубопроводу через гидравлич. затвор, расположеиный в камере, и газовый стояк; забор газа из Г. осуществляется в обратном порядке. Гидравлич. затвор служит также для отвода конденсата из газа и отключения Г. от газовых сетей на период ремонтов и остановок. При заполнении газом пространства под колоколом последний всплывает, перемещаясь вертикально вверх по направляющим, входит в зацепление с телескопом, поднимает его и продолжает перемещаться под давлением поступающего газа. Колокол и телескоп опираются на направляющие с помощью верх. и нижних роликов. Когда давление газа под колоколом уравновесится его весом или одновременно весом колокола и телескопа, подъем колокола прекращается. Вес колокола с телескопом уравновешивает давление газа 1,5–2,0 кПа. Для увеличения давления газа колокол догружают спец. грузами. Макс. вес грузов выбран таким, чтобы обеспечить давление газа под колоколом 4–5 кПа.

Г. монтируют с трубой сброса избыточного кол-ва газа в атмосферу или без нее. В первом случае сброс производится автоматически клапаном, соединенным подъемным устройством с колоколом, во втором – отключением подачи избыточного кол-ва газа. Труба сброса служит также защитой Г. от ударов молнии; при отсутствии трубы на направляющих Г. устанавливают молниеприемники. Достоинства Г.: высокая эксплуатац. надежность, простота обслуживания; недостатки: необходимость обогрева в зимнее время, относительно большая металлоемкость и соотв. ограниченность объема хранимого газа (до 100 тыс. м^3). Мокрые Г. применяют, как правило, в кач-ве буферных емкостей на всасывающих линиях компрессоров. В СССР наиб. распространены Г. объемом 0,1–30 тыс. м^3 для хранения газов под давлением до 4 кПа.

Сухие Г. служат для хранения газов под низким или высоким давлением. Герметизация Г. низкого давления осуществляется в осн. с помощью эластичных сальников. Достоинства таких Г.: небольшая металлоемкость, значит. объемы хранимого газа (до 500 тыс. м^3), недостаток – сравнительно малая надежность уплотнит. элемента. В СССР гл. обр. применяют шаровые Г. объемом 600 м^3 для хранения воздуха и благородных газов под давл. 0,8 МПа. Достоинства: простота конструкции и обслуживания; недостаток: ограниченность объема хранимого газа из-за повыш. давления. Шаровые Г. используют в целях создания аварийных запасов газов: воздуха для систем КИП и автоматики, азота для систем пожаротушения, воздуха и азота для продувки технол. аппаратов и др.

Лит.: Веревкин С. И., Корчагин В. А., Газгольдеры, М., 1966; Веревкин С. И., Ржавский Е. Л., Повышение надежности резервуаров, газгольдеров и их оборудования, М., 1980. *А. К. Упадышев.*

ГАЗИФИКА́ЦИЯ НЕФТЯ́НЫХ ОСТА́ТКОВ, превращ. мазута, гудрона или тяжелых остатков от вторичных процессов нефтепереработки (крекинг, риформинг и др.) в горючий газ, осн. компонентами к-рого являются CO и H_2. Процесс осуществляется при 1230–1480 °С под давлением подаваемого окислителя – воздуха, паровоздушной (обогащенной O_2) или парокислородной смеси.

Горючий газ образуется при недостатке кислорода в автотермич. условиях. При этом необходимое тепло подводится за счет экзотермич. р-ций газификации с образованием оксидов углерода. Состав и выход газа, напр. при парокислородной Г. н. о., определяются из условий равновесия конверсии CH_4 и CO:

$$CH_4 + 0{,}5O_2 = CO + 2H_2 + 34\ МДж$$

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 - 210\ МДж$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 44\ МДж$$

Сера, содержащаяся в сырье, превращается в H_2S (90%), COS (7%), CS_2 (2%); ок. 1% S остается в саже. Азот нефтяных остатков переходит в N_2, NH_3, NO и циан, кислород превращается в H_2O, CO_2 и CO.

Целевые продукты Г. н. о. могут быть самыми разными, но во всех случаях технол. схема включает след. процессы: нагрев сырья и смешение его с окислителем; собственно газификацию (сгорание нефтяных остатков) в реакторе – цилиндрич. аппарате, футерованном высокоглиноземистым огнеупорным материалом; охлаждение газа в котле-утилизаторе (газоохладителе); очистку от сажи и др. примесей.

Наиб. распространена в пром-сти Г. и. о. парокислородной смесью под давл. 6–10 МПа с целью получения *синтез-газа.* Мощность газификационных установок – до 800 т перерабатываемых нефтяных остатков в год. Образовавшийся синтез-газ очищают от мех. примесей (сажа м. б. возвращена в реактор) и сернистых соединений. Состав синтез-газа (% по объему): 43–47 CO, 42–45 H_2, 4–6 CO_2, 2–5 N_2. Расход (на 1 кг сырья): O_2 0,75–0,85 м^3, пара 0,4–0,5 кг. Выход газа 2,8–3,0 м^3 на 1 кг нефтяных остатков.

Для получения техн. H_2 синтез-газ подвергают каталитич. конверсии с водяным паром. Образовавшийся газ тщательно очищают от оксидов углерода. Состав газа (% по объему): 97,0–97,5 H_2, 1,8–2,0 CH_4, 0,7–0,8 N_2, до 0,02 CO, до 0,005 CO_2. Расход сырья 4,2–4,5 т на 1 т H_2. При производстве газа для синтеза NH_3 необходимое соотношение $N_2 : H_2$ достигается промывкой газа жидким N_2 с одновременной очисткой от сернистых соед. CO и CO_2 или добавлением N_2 к техн. H_2.

При Г. н. о. воздухом или обогащенной O_2 паровоздушной смесью, расход к-рых соотв. составляет 4,8–5,0 и 2,0–2,2 м^3 на 1 кг сырья, образуется газ, используемый в металлургии (т. наз. восстановительный газ), а после очистки от сажи, сернистых соед. и частично от CO_2 – как топливо (отопительный, или энергетический, газ) с теплотой сгорания ок. 8000 кДж/м^3. Примерный состав газа (% по объему): воздушной газификации – 21–22 CO, 15–18 H_2, 2,5–4,0 CO_2, 56–59 N_2; паровоздушной газификации – 33–36 CO, 29–31 H_2, 3,0–4,5 CO_2, 30–31 N_2.

Лит.: Рябцев И. И., Волков А. А., Производство газа из жидких топлив для синтеза аммиака и спиртов, М., 1968; Производство водорода, синтез-газа и энергетического газа, М., 1981. *Н. А. Кириченко.*

ГАЗИФИКА́ЦИЯ ТВЁРДЫХ ТО́ПЛИВ, превращ. твердых топлив (углей, торфа, сланцев) в горючий газ, состоящий гл. обр. из CO и H_2, при высокой т-ре в присут. окислителя (газифицирующего агента). Проводится в газогенераторах (поэтому получаемые газы наз. генераторными).

Газификацию твердых топлив (Г.) можно рассматривать как неполное окисление углерода. Наиб. часто окислителями служат O_2 (р-ция 1), CO_2 (2) и водяной пар (3):

$$C + 0{,}5O_2 \rightarrow CO \qquad \Delta H - 109{,}4\ кДж/моль \quad (1)$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO \qquad \Delta H + 172{,}5\ кДж/моль \quad (2)$$

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H + 131{,}4\ кДж/моль \quad (3)$$

Наряду с основными р-циями осуществляются следующие:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H - 284{,}3\ кДж/моль \quad (4)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H - 41{,}1\ кДж/моль \quad (5)$$

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4 \qquad \Delta H + 74{,}8\ кДж/моль \quad (6)$$

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \qquad \Delta H - 206{,}2\ кДж/моль \quad (7)$$

$$CO + H_2 \rightarrow 0{,}5CH_4 + 1/2CO_2 \qquad \Delta H - 123{,}8\ кДж/моль \quad (8)$$

Т. обр., прямой продукт Г. (т. наз. сырой газ) всегда содержит нек-рые кол-ва CO_2, H_2O, CH_4 и, кроме того, иногда и высших углеводородов, а при использовании воздуха – еще и N_2. Из-за наличия в угле гетероатомов, прежде всего S и N, образуются H_2S и NO_2.

Скорость р-ций неполного окисления твердых топлив существенно зависит от т-ры, к-рая при отсутствии катализатора должна быть выше 800–900 °С. При окислении твердого топлива чистым O_2 в адиабатном режиме т-ра была бы слишком высокой, поэтому в кач-ве газифицирующего агента (дутья) обычно используют воздух, парокислородную или паровоздушную смесь. Изменяя состав дутья (в частности, соотношение водяного пара и O_2) и его начальную т-ру с учетом потерь тепла в самом газогенераторе, можно обеспечить желаемую т-ру, к-рую, как и давление, устанавливают обычно исходя из технол. соображений (в зависимости от способа удаления шлаков и т. д.). С ростом давления в продуктах Г. увеличивается концентрация CH_4.

В случае парокислородной Г. при низких давлениях после конденсации водяных паров получают сухой газ (его часто наз. *синтез-газом*), к-рый состоит в осн. из смеси CO и H_2 и имеет теплоту сгорания 11–12 МДж/м^3. При воздушной или паровоздушной Г. образовавшийся газ содержит много N_2 и имеет теплоту сгорания ок. 4 МДж/м^3. Он служит топливом в котлах электростанций, технол. топках,

отопит. котельных установках; транспортировка его на большие расстояния нерентабельна.

Термодинамика процессов Г. хорошо изучена, что позволяет рассчитывать состав продуктов исходя из состава угля и условий процесса. Кинетич. параметры Г. можно вычислить только приближенно с использованием эмпирич. характеристик и коэффициентов. Такие расчеты показали, что состав получаемого газа зависит от геометрии газогенератора и режима процесса.

В пром-сти используются газогенераторы трех осн. типов, различающиеся характером взаимод. твердого топлива с дутьем. Интенсивность процессов в газогенераторе оценивается уд. расходом газифицируемого топлива, или его расходом на единицу площади аппарата в единицу времени.

В газогенераторе типа Лурги медленно опускающийся слой кусков твердого топлива размером 5–30 мм продувают снизу парокислородной смесью под давл. ок. 3 МПа. По высоте слоя образуется неск. зон с разл. т-рами: наиб. т-ра в ниж. части слоя (однако она не должна превышать т-ру плавления золы); далее т-ра уменьшается вследствие эндотермич. р-ций (2) и (3). При т-ре ниже 800–900 °С Г. прекращается, и в верх. части слоя преобладает *полукоксование*, поэтому продукты Г. содержат смолы, фенолы и др. в-ва, к-рые удаляются при очистке. Уд. расход газифицируемого топлива достигает 2,4 т/(м^2·ч). Макс. диам. большинства существующих аппаратов ~4 м. При увеличении диам. до 5 м расход угля составляет ~40 т/(м^2·ч), производительность газогенератора 10^5 м^3/ч. Сухой газ, получаемый из бурого угля в этом газогенераторе, обычно содержит (% по объему): H_2 – 39, CO – 20, CH_4 и др. углеводородов – 11, CO_2 – 30. Недостатки газогенератора – вероятность спекания угля в слое, загрязнение газа продуктами полукоксования и, кроме того, невозможность использования мелких кусков топлива.

В газогенераторе типа Копперс–Тотцек Г. подвергают угольную пыль с размером частиц < 100 мкм, к-рая перемещается в одном направлении с парокислородной смесью (соотношение O_2 : пар от 50 : 1 до 20 : 1). Угольную пыль смешивают с паром и O_2 в устройстве типа горелки и при атм. давлении подают в реакц. объем. На один газогенератор устанавливают 2 или 4 горелки. Большое содержание O_2 в дутье обеспечивает высокую т-ру процесса (1400–1600 °С) и жидкое шлакоудаление. Стенки аппарата внутри футерованы огнеупорными материалами. На выходе шлак гранулируется водой. Сухой газ, получаемый из бурого угля в этом газогенераторе, содержит (% по объему): H_2 – 29, CO – 56, CH_4 – < 0,1, CO_2 – 12. Теплота сгорания газа 11,0–11,7 МДж/м^3. Макс. производительность газогенератора (25–50)·10^3 м^3/ч. Достоинства: возможность Г. любых топлив, включая шламы и отходы обогащения угля, отсутствие в газе продуктов полукоксования; недостатки: затраты энергии на тонкий помол и сушку топлива, большой расход O_2.

В газогенераторе типа Винклера кипящий слой мелкозернистого топлива с частицами размером 2–10 мм продувают парокислородной смесью при атм. давлении. Т-ру в кипящем слое (900–950 °С) выбирают так, чтобы зола удалялась в твердом виде. При этом крупные частицы золы выводятся через ниж. часть аппарата, а мелкие – с газом. Уд. расход газифицируемого топлива благодаря интенсивному тепло- и массообмену достигает 2,5–3,0 т/(м^2·ч). Сухой газ, получаемый из бурого угля в этом газогенераторе, содержит (% по объему): H_2 – 39, CO – 35, CH_4 – 1,8, CO_2 – 22. Недостатки газогенератора: необходимость сортировки топлива и использования циклонов и систем рециркуляции, т. к. большое кол-во непрореагировавшего топлива уносится с газом.

Наряду с усовершенствованием описанных типов газогенераторов, заключающемся, в частности, в применении повыш. давления (в газогенераторах Лурги до 10 МПа, в других – 3–4 МПа), разрабатываются новые, более экономичные и производительные агрегаты. Напр., интересна схема Г., в к-рой окислителем служит CO_2 [см. р-цию (2)]. Для компенсации эндотермич. эффекта этого процесса используется промежуточная р-ция:

$$CaO + CO_2 \rightleftarrows CaCO_3 \quad \Delta H - 178{,}0 \text{ кДж/моль}. \quad (9)$$

Образовавшийся $CaCO_3$ направляется в спец. реактор, где благодаря теплу, выделяющемуся при сгорании топлива, разлагается на CaO и CO_2, к-рые вновь поступают в газогенератор. Достоинства метода: не требуется дорогостоящий O_2; сжигание топлива в воздухе (при разложении $CaCO_3$) происходит вне газогенератора, поэтому получаемый газ не содержит N_2 и имеет высокую теплоту сгорания. Недостаток: необходимость сепарации и циркуляции твердых горючих реагентов (CaO и $CaCO_3$), что приводит к усложнению и возрастанию стоимости установки. Разрабатываются также процессы Г. с использованием тепла, получаемого от ядерных реакторов и передаваемого газообразным или твердым теплоносителем, в расплаве Fe и др.

Сырой газ покидает газогенератор при высокой т-ре, а иногда и давлении и содержит большое кол-во примесей. Поэтому газогенераторные установки обязательно включают системы утилизации тепла и очистки газа. Наиб. распространены схемы, в к-рых горячие газы из газогенератора охлаждаются в паровом котле-утилизаторе. Получаемый пар применяют в самом процессе Г. или для выработки электроэнергии.

При Г. под давлением газ м. б. использован в газотурбинной установке, однако при этом необходима высокотемпературная очистка его от пыли. Для очистки сырой газ обычно охлаждают, при этом конденсируются смола и водяные пары. Пыль, содержащуюся в газе в кол-ве 50–150 г/м^3, удаляют в циклонах. При двухступенчатой циклонной очистке содержание пыли снижается до 20–40 мг/м^3. Часто газ отмывают от пыли водой. Более тонкая очистка осуществляется в фильтрах разл. конструкции.

При Г. практически вся S, содержащаяся в исходном топливе, переходит в H_2S, для удаления к-рого применяют сорбцию или разл. жидкие р-рители, напр. диметиловый эфир этиленгликоля. При этом, как правило, удаляется и CO_2. Синтез-газ, используемый для получения CH_3OH, промывают метанолом при – 150 °С. В этом случае из газа удаляются практически все примеси, однако стоимость такой очистки достаточно высока. Реагенты, поглощающие примеси из газа, регенерируют, а сами вредные примеси превращают в в-ва, допускающие безопасное их захоронение (напр., серу удаляют в виде $CaSO_4$). Если содержание S в исходном топливе велико, ее целесообразно извлекать из продуктов Г. как дополнит. товарный продукт.

До нач. 60-х годов в СССР Г. была распространена достаточно широко: более 350 газогенераторных установок вырабатывали из разл. типов твердых топлив около 35 млрд. м^3/год газов разного назначения. Однако вследствие быстрого роста добычи прир. газа и организации общесоюзной сети газоснабжения Г. практически перестали применять. В пром. масштабах газифицируют лишь прибалтийские сланцы (кукерситы); получаемый при этом газ служит побочным продуктом, а осн. продукт – сланцевая смола.

В последний период в связи с необходимостью экономии углеводородных топлив интерес к Г. возрос. В отличие от таких процессов термич. переработки твердых топлив, как *коксование* и полукоксование, при Г. в газ превращаются обычно до 80% орг. массы. К достоинствам Г. следует отнести также и то, что низкокачеств. твердые топлива, содержащие много балласта (минер. компоненты, влага), превращ. в топливо, при сжигании к-рого выделяется незначит. кол-во соед., загрязняющих окружающую среду.

Лит.: Лавров Н. В., Шурыгин А. П., Введение в теорию горения и газификации топлива, М., 1962; Альтшулер В. С., Клириков Г. В., Медведев В. А., Термодинамика процессов получения газов заданного состава из горючих ископаемых, М., 1969; Эпик И., «Известия АН ЭССР. Сер. Геология», 1982, т. 31, № 2, с. 42–55; его же, «Известия АН ЭССР. Сер. Химия», 1983, т. 32,

№ 2, с. 81–97, Химические вещества из угля, пер с ием, под ред И В Калечица, М, 1980
Э Э *Шпильрайн*

ГАЗИФИКА́ЦИЯ ТВЕ́РДЫХ ТО́ПЛИВ ПОДЗЕ́МНАЯ, превращ. твердых топлив (угля, горючих сланцев) непосредственно на месте их залегания в недрах земной коры в горючий газ, к-рый выводят на пов-сть через буровые скважины.

В пром. масштабе осуществлена подземная газификация угля (П. г. у.). Идея ее была предложена Д. И. Менделеевым (1888), к-рый писал: «... настанет, вероятно, со временем даже такая эпоха, что угля из земли вынимать не будут, а там в земле его сумеют превращать в горючие газы...»; позднее (1912) эту же идею высказал У. Рамзай. В. И. Ленин в статье «Одна из великих побед техники» высоко оценил идею П. г. у. и ее преимущества перед шахтным методом добычи угля. СССР принадлежит приоритет в разработке (с 1930) и внедрении техн. решений П. г. у.

Для стабильного получения горючего газа под землей необходимо учитывать особенности как самого пласта топлива, так и вмещающих его пород (напр., состав и степень метаморфизма угля, прочность пород и т. д.). П. г. у. осуществляется под действием высокой т-ры (1000–2000 °С) и подаваемого под давлением дутья – разл. окислителей (как правило, воздуха, O_2 и водяного пара, реже – CO_2). Для подвода дутья и отвода газа газификацию проводят в скважинах, расположенных в определенном порядке и образующих т. наз. подземный генератор. В нем идут те же хим. р-ции, что и в обычных газогенераторах (см. *Газификация твердых топлив*). Однако условия подземной газификации специфичны. Вмещающие пласт топлива горные породы представляют собой своеобразные стенки реактора и одновременно материал, заполняющий выгазованное пространство. В газификации участвуют подземные воды, а также влага угля и горных пород. В отличие от наземной газификации, где топливо по мере расходования поступает в газогенератор, в случае подземной газификации при выгазовывании одного участка пласта топлива требуется переход к другому. Возникает необходимость параллельно с газификацией одних участков пласта подготавливать к газификации иные его участки.

Существует неск. методов П. г. у. Основой ее практич. реализации явился предложенный в СССР (1933–34) и впоследствии развитый (1945–48) *поточный метод газификации в целике пласта топлива*. Метод состоит в газификации пласта в искусственно созданном канале (т. наз. канале газификации) с регулируемым расходом дутья и газа. В эксплуатации могут находиться сразу неск. таких каналов.

При поточном методе газообразование происходит на пов-сти канала, в термически подготовл. участке пласта топлива и в самом канале, пов-сть к-рого разделяет газовую и твердую фазы. Р-ции на пов-сти канала гетерогенны; скорость их определяется гл. обр. диффузией дутья и размером этой пов-сти. В канале газификации, где движется осн. масса дутья, газа и паров, протекают гомог. р-ции, скорость к-рых зависит прежде всего от т-ры и концентрации реагирующих в-в. В твердой фазе происходят термич. разложение и сушка орг. соед., входящих в состав угля и горных пород. При движении образующихся продуктов по порам и трещинам в направлении канала развиваются как гетерогенные, так и гомогенные окислит.-восстановит. р-ции. Скорость процесса в твердой фазе в осн. определяется его т-рой.

В каждый канал газификации в соответствующей последовательности через один конец подают дутье, а через другой отводят газ. Ширина полосы угля, при к-рой в данных горно-геол. условиях происходит газификация, определяет расстояние между каналами.

Способ создания первонач. каналов газификации в пласте топлива во многом обусловливает конструктивную схему подземного газогенератора. Наиб. полно удовлетворяют требованиям П. г. у. бесшахтные способы подготовки каналов, когда все работы осуществляют с пов-сти земли, связь к-рой с пластом топлива обеспечивается буровыми скважинами. В соответствии с горно-геол. условиями до встречи с пластом бурят вертикальные, наклонные и криволинейные скважины, обсаживаемые трубами, причем затрубное пространство цементнруют. Для соединения (сбойки) скважин между собой используют след. способы: фильтрационный, электрический с применением гидравлич. разрыва пласта, а также бурение скважин по угольному пласту (наклонных, горизонтальных и т. д.) с послед. расширением созданных щелей гидроразрыва или каналов посредством выжигания угля.

При фильтрац. способе воздух, нагнетаемый через одну из скважин, распространяясь по пласту топлива и горным породам, частично проходит и в соседние скважины. Созданный через одну из скважин очаг горения в пласте топлива поддерживается за счет воздуха (или др. окислителя), притекающего из др. скважины, и перемещается навстречу потоку дутья. При подходе очага горения к дутьевой скважине гидравлич. сопротивление прохождению дутья снижается; образовавшийся канал можно применять для газификации. В пластах топлива, обладающих малой газопроницаемостью, используют дутье, сжатое до давления, к-рое превышает давление горных пород на данной глубине залегания пласта. При этом существенно возрастает кол-во дутья, принимаемого скважиной.

Электрич. способ создания газопроницаемых каналов основан на снижении ρ участка пласта топлива под влиянием теплового пробоя при приложении через скважины электрич. тока высокого напряжения. Полученный электропроводящий канал между скважинами используется в целях подвода тока небольшого напряжения для коксования топлива под действием выделяемого тепла. Этот канал обладает достаточной газопроницаемостью и м. б. применен для сбойки скважин фильтрац. способом до образования своб. канала, к-рый впоследствии используют для газификации по поточному методу.

По мере выгазовывания пласта топлива покрывающие его верх. породы под действием горного давления сдвигаются и заполняют выработанное пространство. Вследствие этого размеры и структура каналов газификации в течение продолжит. периода практически не изменяются, что наряду с квазистационарностью газификации обусловливает постоянство состава получаемого газа. В зависимости от кач-ва угля, характеристик и св-в пласта и вмещающих его пород газификация устойчива до достижения оптимальной для данной горно-геол. обстановки степени выгазованности участка пласта. Дальнейшее увеличение этого параметра приводит к дополнит. затратам тепла на нагревание горной породы, испарение влаги, а также к образованию обводненных потоков дутья, дожигающих горючие компоненты газа. Кач-во газа ухудшается, возникает необходимость ввода в эксплуатацию иовых каналов газификацин. Из-за отсутствия газонепроницаемых стенок происходят потери дутья и газа.

Помимо поточного метода П. г. у. известен метод, к-рый базируется на использовании прир. трещин и пор угольного пласта. Для газификации этот пласт на определенном участке зажигают и нагнетают через скважину дутье При постепенном нагревании угля число трещин и пористость возрастают, что вызывает увеличение газопроницаемости участка пласта. Газообразные продукты проходят через поры и трещины к газоотводящему коллектору (или скважине). Данный метод не нашел применения из-за малой и неравномерной проницаемости большинства пластов твердых топлив, повыш. расходов энергии и потерь дутья и газа, особенно при обрушении кровли над выгазованным пространством.

Состав и теплота сгорания газа (см. табл) зависят как от кач-ва угля и состава дутья, так и от горно-геол. условий (прежде всего от мощности и угла залегания пластов, св-в горных пород, притока подземных вод и т. п.).

Газ, пронзводимый путем П. г. у., применяют для энергетич. нужд (в осн. как котельное топливо). Себестоимость

ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЗА, ПОЛУЧЕННОГО ГАЗИФИКАЦИЕЙ УГЛЯ НА ВОЗДУШНОМ ДУТЬЕ

Станция	Состав сухого газа, % по объему								Теплота сгорания (низшая), МДж/м³
	CO_2	CO	H_2	O_2	CH_4	C_nH_m	N_2	H_2S	
Подмосковиая и Шатская (Подмосковиый бассейи)	17–18	5–7	15–17	0,3–0,5	1,0–1,5	0,2	56–59	1,0–2,0	3,0–3,3
Ангренская (Узбекистан)	19,5	5,4	17	0,4	2,0	0,3	55	0,4	3,5
Южно-Абинская (Кузбасс)	8,0–14,5	10–20	10–15	0,2	1,6–3,9	0,1–0,5	53–63	0,01–0,02	2,85–4,85

газа (в пересчете на условное топливо) ниже себестоимости угля, добываемого шахтным способом, и выше себестоимости угля открытой добычи. Технико-экономич. показатели П. г. у. определяются масштабами произ-ва газа. При П. г. у. отпадает необходимость в труде людей под землей, улучшаются его условия и состояние воздушного бассейна, не нарушается плодородный слой почвы. Однако газ, полученный на воздушном дутье, по теплотехн. св-вам существенно уступает природному.

Освоенность процесса на воздушном дутье и глуб. до 250–300 м открывает перспективу П. г. у. прн повыш. давлении и на парокислородном дутье с получением газа, содержащего значительные кол-ва CH_4 и др. горючих компонентов.

Дальнейшее развитие при определенных условиях (малая глубина залегания, наличие небольших кол-в минер. примесей и т. д.) получат также исследования в области подземной газификации горючих сланцев.

Кроме СССР, работы по подземной газнфикации проводятся в США, ФРГ, Франции и др. странах. Объем производимого в СССР газа ок. 1,5 млрд. м³ (1980).

Лит.: Менделеев Д. И., Соч., т. 11, Л.–М., 1949, с. 66; Скафа П. В., Подземная газификация углей, М., 1960; Подземная газификация угольных пластов, М., 1982.

Н. А. Федоров.

ГАЗОАДСОРБЦИО́ННАЯ ХРОМАТОГРА́ФИЯ (ГАХ), вид *газовой хроматографии*, в к-ром неподвижной фазой служит твердое тело (адсорбент). Применяется для анализа и препаративного разделения газовых и жидких смесей, а также летучих твердых тел. Жидкости и твердые в-ва перед вводом в хроматографич. колонку переводят в парообразное состояние. В случае твердых нелетучих или термически нестабильных в-в анализируют газообразные продукты их термич. распада (пиролитич. хроматография) или летучие и термически стабильные пронзводные (*реакционная хроматография*). Удерживание разделяемых компонентов в колонке определяется природой межмол. взаимодействий адсорбат–адсорбент. В случае макропористых или непористых адсорбентов его характеризуют абс. удерживаемым объемом V_s в см³/м²:

$$V_s = V_N/ms,$$

где V_N – эффективный удерживаемый объем, см³, m – масса адсорбента, г, s – уд. пов-сть адсорбента, м²/г.

Селективность разделения (различие в удерживании) определяется хим. природой пов-сти адсорбеита. Для получения симметричных хроматографич. пиков работают с концентрациями, соответствующими линейному диапазону изотермы адсорбции. В связи с этим в ГАХ применяют геометрически и химически однородные адсорбенты, т. е. с порами близких размеров и адсорбц. центрами одной хим. природы. Эффективность колонок определяется однородностью пов-сти, размерами пор, формой и размерами зерен адсорбента.

Для разделения и анализа газов применяют тонкопористые адсорбенты – цеолиты, пористые полимеры, для разделения и анализа жидкостей и летучих твердых тел – макропористые адсорбенты: углеродные (активиров. уголь, графит, сажа и др.), минеральные (напр., кремнеземы, Al_2O_3) и полимерные (напр., полисорбы – сополимеры стирола с дивинилбензолом). Адсорбентами могут служить также комплексные неорг. соли (иногда их наносят на пов-сть макропористого адсорбента). Для экспрессных разделений используют т. наз. поверхностнопористые адсорбенты (глубина активного адсорбц. слоя меньше диаметра зерен), т. к. в иих массообмен происходит сравнительно быстро.

С целью регулирования селективиости разделения, повышения эффективности колонок, улучшения симметрии пиков адсорбенты модифицируют. При хим. способах изменяется природа пов-сти адсорбентов вследствие хим. р-ций. Чаще всего химически модифицируют кремнеземы и пористые полимеры. Иногда к пов-сти адсорбента прививают углеводородные цепи с разл. функц. группами на конце (молекулярные «щетки»). При геом. модифицированиии в адсорбенте обычно устраняют тонкие поры, в частности гидротермальной обработкой, в результате чего неоднородные тонкопористые силикагели становятся однородномакропористыми. При адсорбц. модифицированнии на пов-сть адсорбента наносят небольшие кол-ва (обычно меньше емкости монослоя) сильноадсорбирующихся в-в (оксиды, соли, фталоцианины), к-рые блокируют активные центры, благодаря чему пов-сть становится однороднее. В газовой адсорбционно-абсорбц. хроматографии (см. *Газо-жидкостная хроматография*) на пов-сть макропористых адсорбентов наносят пленки жидкой фазы, объем к-рой обычно больше емкости монослоя. Уменьшение фона от колонки в этом случае облегчает определение микропримесей. Для проведения анализа в ГАХ часто используют программирование т-ры.

С помощью препаративной ГАХ можно получить значительно более чистые в-ва, чем с помощью газо-жидкостной хроматографии, т. к. отсутствуют загрязнения из-за летучести жидких фаз.

Использование ГАХ позволяет разделять и анализировать соед. разного изотопного состава (напр., дейтерированные орг. соед.), смеси изомеров (особенно высокая селективность достигается на колонке с графитированной термич. сажей), сильнополярных в-в (на пористых полимерах и углеродных адсорбентах), а также пары металлов (при т-рах выше 800 °С).

ГАХ широко применяют для физ.-хим. исследований, в частности для определения изотерм адсорбции, уд. повсти адсорбентов, изменений внутр. и своб. энергий адсорбции, энергии водородной связи. Разработаны молекулярностатистич. теория удерживания на адсорбентах, позволяющая рассчитать константы Генри в ур-нии изотермич. адсорбции для молекул известной структуры, и метод исследования структуры сложных молекул (т. наз. хроматоструктурный метод).

Лит.: Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П., Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях, М., 1975; Аиваер Б. И., Другов Ю. С., Газовая хроматография неорганических веществ, М., 1976; Киселев А. В., Яшин Я. И., Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография, М., 1979.

Я. И. Яшин.

ГАЗОАНАЛИЗА́ТОРЫ, приборы, измеряющие содержание (концентрацию) одного или неск. компонентов в газовых смесях (см. также *Газовый анализ*). Каждый Г. предназначен для измерения концентрации только определенных компонентов на фоне конкретной газовой смеси в нормиров. условиях. Наряду с использованием отдельных Г. создаются системы газового контроля, объединяющие десятки таких приборов. В большинстве случаев работа Г. иевозможна без ряда вспомогат. устройств, обеспечивающих создание необходимых т-ры и давления, очистку газовой смеси от пыли и смол, а в ряде случаев и от нек-рых мешающих измерениям компонентов и агрессивных в-в. Г. классифицируют по принципу действня на пневматические, магнитные, электрохимические, полупроводниковые и др. Ниже излагаются физ. основы и области применения наиб. распространенных Г.

Термокондуктометрические газоанализаторы. Их действие основано на зависимости теплопроводности газовой смеси от ее состава. Для большинства практически важных случаев справедливо ур-ние:

$$\lambda = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i C_i,$$

где λ – теплопроводность смеси, λ_i – теплопроводность i-того компонента, C_i – его концентрация, n – число компонентов.

Термокондуктометрич. Г. ие обладают высокой избирательностью и используются, если контролируемый компонент по теплопроводности существенно отличается от остальных, напр. для определения концентраций H_2, He, Ar, CO_2 в газовых смесях, содержащих N_2, O_2 и др. Диапазон измерения – от единиц до десятков процентов по объему.

Изменение состава газовой смеси приводит к изменению ее теплопроводности и, как следствие, т-ры и электрич. сопротивления нагреваемого током металлич. или полупроводникового терморезистора, размещенного в камере, через к-рую пропускается смесь. При этом:

$$\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} = \frac{\alpha}{a} I^2 \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right),$$

где a – конструктивный параметр камеры, R_1 и R_2 – сопротивление терморезистора в случае пропускания через него тока I при теплопроводности газовой среды соотв. λ_1 и λ_2, α – температурный коэф. электрич. сопротивления терморезистора.

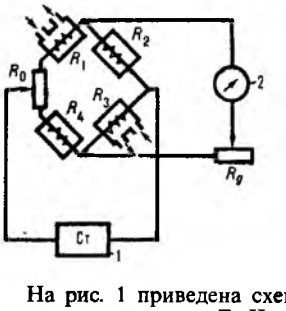


Рис. 1. Термокондуктометрич. газоанализатор: 1 – источник стабилизиров. напряжения; 2 – вторичный прибор; R_1 и R_3 – рабочие терморезисторы; R_2 и R_4 – сравнит. терморезисторы; R_0 и R_g – потенциометры; вход и выход анализируемой газовой смеси показаны стрелками.

На рис. 1 приведена схема, применяемая во многих термокондуктометрич. Г. Чувствит. элементы R_1 и R_3 (рабочие терморезисторы) омываются анализируемой смесью; сравнит. терморезисторы R_2 и R_4 помещены в герметичные ячейки, заполненные сравнит. газом точно известного состава. Потенциометры R_0 и R_g предназначены для установки нулевых показаний и регулировки диапазона измерения. Мера концентрации определяемого компонента – электрич. ток, проходящий через R_g, к-рый измеряется вторичным (т. е. показывающим или регистрирующим) прибором. Термокондуктометрич. Г. широко применяют для контроля процессов в произ-ве H_2SO_4, NH_3, HNO_3, в металлургии и др.

Термохимические газоанализаторы. В этих приборах измеряют тепловой эффект хим. р-ции, в к-рой участвует определяемый компонент. В большинстве случаев используется окисление компонента кислородом воздуха; катализаторы – марганцевомедный (гопкалит) или мелкодисперсная Pt, нанесенная на пов-сть пористого носителя. Изменение т-ры Δt при окислении измеряют с помощью металлич. или полупроводникового терморезистора. В ряде случаев пов-сть платинового терморезистора используют как катализатор. Величина Δt связана с числом молей M окислившегося компонента и тепловым эффектом q соотношением: $\Delta t = kMq$, где k – коэф., учитывающий потери тепла, зависящие от конструкции прибора.

Схема (рис. 2) включает измерит. мост с постоянными резисторами (R_1 и R_4) и двумя терморезисторами, один из к-рых (R_2) находится в атмосфере сравнит. газа, а второй (R_3) омывается потоком анализируемого газа. Напряжение

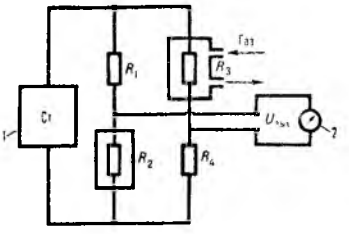


Рис. 2. Термохим. газоанализатор: 1 – источник стабилизиров. напряжения; 2 – вторичный прибор; R_1 и R_4 – постоянные резисторы; R_2 и R_3 – соотв. сравнительный и рабочий терморезисторы.

$U_{вых}$ в диагонали моста пропорционально концентрации определяемого компонента. Для устойчивой работы Г. исключают влияние т-ры среды (термостатированием или термокомпенсацией), стабилизируют напряжение, поддерживают постоянным расход газа, очищают его от примесей, отравляющих катализатор (Cl_2, HCl, H_2S, SO_2 и др.).

Большинство термохим. Г. используют в кач-ве газосигнализаторов горючих газов и паров (H_2, углеводороды и др.) в воздухе при содержании 20% от их ниж. КПВ, а также при электролизе воды для определения примесей водорода в кислороде (диапазон измерения 0,02–2%) и кислорода в водороде (0,01–1%).

Магнитные газоанализаторы. Применяют для определения O_2. Их действие основано на зависимости магн. восприимчивости газовой смеси от концентрации O_2, объемная магн. восприимчивость к-рого на два порядка больше, чем у большинства остальных газов. Такие Г. позволяют избирательно определять O_2 в сложных газовых смесях. Диапазон измеряемых концентраций 10^{-2}–100%. Наиб. распространены магнитомех. и термомагн. Г.

В магнитомеханических Г. (рис. 3) измеряют силы, действующие в неоднородном магн. поле на помещенное в анализируемую смесь тело (обычно ротор). Сила F, выталкивающая тело из магн. поля, определяется выражением:

$$F = (\varkappa - \varkappa_т) \int_0^V H \frac{\partial H}{\partial x} dV,$$

где $\varkappa$ и $\varkappa_т$ – объемная магн. восприимчивость соотв. анализируемой смеси и тела, помещенного в газ, V – объем тела, H – напряженность магн. поля. Обычно мерой концентрации компонента служит вращающий момент, находимый по углу поворота ротора. Показания магнитомех. Г. определяются магн. св-вами анализируемой газовой смеси и зависят от т-ры и давления, поскольку последние влияют на объемную магн. восприимчивость газа.

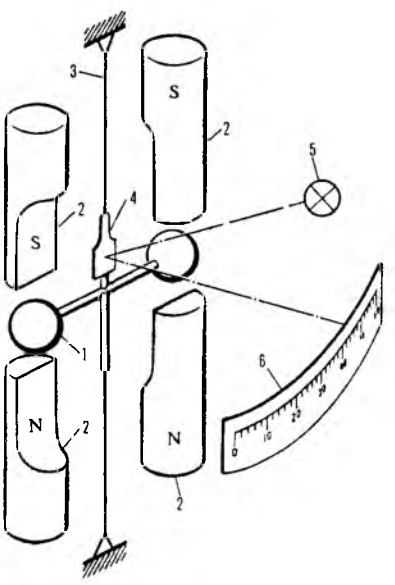


Рис 3. Магнитомех газоанализатор. 1 – ротор; 2 – полюсы магнита, 3 – растяжка; 4 – зеркальце; 5 – осветитель, 6 – шкала вторичного прибора.

Более точны Г., выполненные по компенсац. схеме. В них момент вращения ротора, функционально связанный с концентрацией O_2 в анализируемой смеси, уравновешивается известным моментом, для создания к-рого используются магнитоэлектрич. или электростатич. системы. Роторные Г. ненадежны в промышленных условиях, их сложно юстировать.

Действие термомагнитных Г. основано на термомагн. конвекции газовой смеси, содержащей O_2, в неоднородных магнитном и температурном полях. Часто применяют приборы с кольцевой камерой (рис. 4), к-рая представляет собой полое металлич. кольцо. Вдоль его диаметра установлена тонкостенная стеклянная трубка, на к-рую намотана платиновая спираль, нагреваемая электрич. током. Спираль состоит из двух секций – R_1 и R_2, первая из к-рых помещается между полюсами магнита. При наличии в газовой смеси O_2 часть потока направляется через диаметральный канал, охлаждая первую секцию платиновой спирали и отдавая часть тепла второй. Изменение сопротивлений R_1 и R_2 вызывает изменение выходного напряжения U, пропорциональное содержанию O_2 в анализируемой смеси.

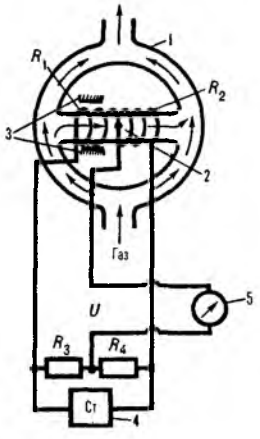


Рис. 4. Термомагн. газоанализатор: *1* – кольцевая камера; *2* – стеклянная трубка; *3* – постоянный магнит; *4* – источник стабилизиров. напряжения; *5* – вторичный прибор; R_1 и R_2 – соотв. рабочий и сравнит. терморезисторы (секции платиновой спирали); R_3 и R_4 – постоянные резисторы.

Пневматические газоанализаторы. Их действие основано на зависимости плотности ρ и вязкости η газовой смеси от ее состава. Изменения плотности и вязкости определяют измеряя гидромех. параметры потока. Распространены пневматич. Г. трех типов.

Г. с дроссельными преобразователями измеряют гидравлич. сопротивление дросселя (капилляра) при пропускании через него анализируемого газа. При постоянном расходе газа перепад давления на дросселе – ф-ция плотности (турбулентный дроссель), вязкости (ламинарный дроссель) или того и другого параметра одновременно.

Струйные Г. измеряют динамич. напор струи газа, вытекающего из сопла. Содержат два струйных элемента типа «сопло – приемный канал» (рис. 5). Для подачи анализируемого и сравнит. газов служит эжектор *2*. Давление на выходе из элементов поддерживается регулятором *4*. Равенство давлений газов на входе в элементы обеспечивается соединит. каналом *5* и настройкой вентиля *6*. Разница динамич. давлений (напоров), воспринимаемых трубками *1б*, – ф-ция отношения ρ/η^2 и мера концентрации определяемого компонента газовой смеси. Струйные Г. используют, напр., в азотной пром-сти для измерения содержания H_2 в азоте (диапазон измерения 0–50%), в хлорной пром-сти – для определения Cl_2 (0–50 и 50–100%). Время установления показаний этих Г. не превышает неск. секунд, поэтому их применяют также в газосигнализаторах довзрывных концентраций газов и паров нек-рых в-в (напр., дихлорэтана, винилхлорида) в воздухе пром. помещений.

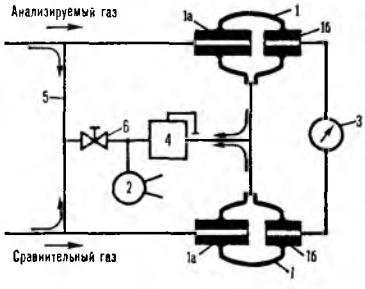


Рис. 5. Пневматический струйный газоанализатор: *1* – элемент «сопло – приемный канал»; *1а* – сопло; *1б* – приемная трубка; *2* – эжектор; *3* – вторичный прибор; *4* – регулятор давления; *5* – соединит. канал; *6* – вентиль.

Пневмоакустические Г. содержат два свистка (рис. 6) с близкими частотами (3–5 кГц), через один из к-рых проходит анализируемый газ, через второй – сравнительный. Частота биений звуковых колебаний в смесителе частот зависит от плотности анализируемого газа. Биения (частота до 120 Гц) усиливаются и преобразуются в пневматич. колебания усилителем. Для получения выходного сигнала (давления) служит частотно-аналоговый преобразователь.

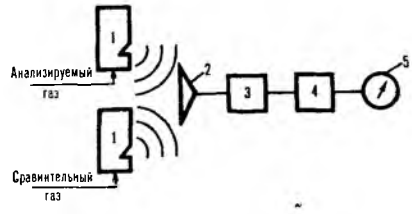


Рис. 6. Пневмоакустич. газоанализатор: *1* – свисток; *2* – смеситель частот; *3* – усилитель - преобразователь; *4* – частотно-аналоговый преобразователь; *5* – вторичный прибор.

Пневматич. Г. не обладают высокой избирательностью. Они пригодны для анализа смесей, в к-рых изменяется концентрация только одного из компонентов, а соотношение между концентрациями других остается постоянным. Диапазон измерения – от единиц до десятков процентов. Пневматич. Г. не содержат электрич. элементов и поэтому могут использоваться в помещениях любой категории пожаро- и взрывоопасности. Элементы схемы, контактирующие с газами, выполнены из стекла и фторопласта, что позволяет анализировать весьма агрессивные газы (хлор-, серосодержащие и др.).

Инфракрасные газоанализаторы. Их действие основано на избират. поглощении молекулами газов и паров ИК-излучения в диапазоне 1–15 мкм. Это излучение поглощают все газы, молекулы к-рых состоят не менее чем из двух разл. атомов. Высокая специфичность молекулярных спектров поглощения разл. газов обусловливает высокую избирательность таких Г. и их широкое применение в лабораториях и пром-сти. Диапазон измеряемых концентраций 10^{-3} – 100%. В дисперсионных Г. используют излучение одной длины волны, полученное с помощью монохроматоров (призмы, дифракц. решетки). В недисперсионных Г., благодаря особенностям оптич. схемы прибора (применению светофильтров, спец. приемников излучения и т. д.), используют немонохроматич. излучение. В кач-ве примера на рис. 7 приведена наиб. распространенная схема такого Г. Излучение от источника последовательно проходит через светофильтр и рабочую кювету, в к-рую подается анализируемая смесь, и попадает в спец. приемник. Если в анализируемой смеси присутствует определяемый компонент, то в зависимости от концентрации он поглощает часть излучения, и регистрируемый сигнал пропорционально изменяется. Источником излучения обычно служит нагретая спираль с широким спектром излучения, реже – ИК-лазер или светодиод, испускающие излучение в узкой области спектра. Если используется источник немонохроматич. излучения, избирательность определения достигается с помощью селективного приемника.

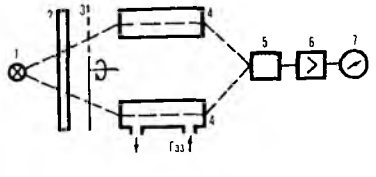


Рис. 7. Недисперсионный инфракрасный газоанализатор: *1* – источник излучения; *2* – светофильтр; *3* – модулятор; *4* и *4'* – соотв. рабочая и сравнит. (внизу) кюветы; *5* – приемник излучения; *6* – усилитель, *7* – вторичный прибор.

Наиб. распространены Г. с газонаполненным оптико-акустическим приемником. Последний представляет собой герметичную камеру с окном, заполненную именно тем газом, содержание к-рого нужно измерить. Этот газ, поглощая из потока излучения определенную часть с характерным для

данного газа набором спектральных линий, нагревается, вследствие чего давление в камере увеличивается. Посредством мех. модулятора поток излучения прерывается с определ. частотой. В результате с этой же частотой пульсирует давление газа в приемнике. Амплитуда пульсации давления – мера интенсивности поглощенного газом излучения, зависящая от того, какая часть характерного излучения поглощается тем же газом в рабочей кювете. Др. компоненты смеси излучение на этих длинах волн не поглощают. Т. обр., амплитуда пульсации давления в приемнике излучения – мера кол-ва определяемого компонента в анализируемой смеси, проходящей через рабочую кювету. Изменение давления измеряют обычно конденсаторным микрофоном или микроанемометром (датчиком расхода газа). Заменяя газ в приемнике излучения оптико-акустич. Г., можно избирательно измерять содержание разл. компонентов смесей.

В инфракрасных Г. используют также неселективные приемники излучения – болометры, термобатареи, полупроводниковые элементы. Тогда в случае источников с широким спектром излучения избирательность определения обеспечивают применением интерференционных и газовых фильтров. Для повышения точности и стабильности измерения часть потока излучения обычно пропускают через сравнит. кювету, заполненную газом, не поглощающим регистрируемое излучение, и измеряют разность или отношение сигналов, полученных в результате прохождения излучения через рабочую и сравнит. кюветы.

Инфракрасные Г. широко используют для контроля кач-ва продукции, анализа отходящих газов, воздуха помещений. С их помощью определяют, напр., CO, CO_2, NH_3, CH_4 в технол. газах произ-ва синтетич. аммиака, пары ряда р-рителей в воздухе пром. помещений, оксиды азота, SO_2, CO и углеводороды в выхлопных газах автомобилей и т. д.

Ультрафиолетовые газоанализаторы. Принцип их действия основан на избират. поглощении молекулами газов и паров излучения в диапазоне 200–450 нм. Избирательность определения одноатомных газов весьма велика. Двух- и многоатомные газы имеют в УФ-области сплошной спектр поглощения, что снижает избирательность их определения. Однако отсутствие УФ-спектра поглощения у N_2, O_2, CO_2 и паров воды позволяет во многих практически важных случаях проводить достаточно селективные измерения в присут. этих компонентов. Диапазон определяемых концентраций обычно 10^{-2}–100% (для паров Hg ниж. граница диапазона $2{,}5 \cdot 10^{-6}$%).

Схема ультрафиолетового Г. аналогична схеме, приведенной на рис. 7. Имеются также приборы с двумя детекторами излучения без модулятора, в к-рых световые потоки не прерываются. В кач-ве источников излучения обычно применяют ртутные лампы низкого ($\lambda = 253{,}7$ нм) и высокого (спектр с большим набором линий) давлений, газоразрядные лампы с парами др. металлов ($\lambda = 280$, 310 и 360 нм), лампы накаливания с вольфрамовой нитью, водородные и дейтериевые газоразрядные лампы. Приемники излучения – фотоэлементы и фотоумножители. При использовании неселективного источника излучения избирательность измерения в большинстве приборов обеспечивают с помощью оптич. фильтров (стеклянных или интерференционных).

Ультрафиолетовые Г. применяют гл. обр. для автоматич. контроля содержания Cl_2, O_3, SO_2, NO_2, H_2S, ClO_2, дихлорэтана, в частности в выбросах пром. предприятий, а также для обнаружения паров Hg, реже $Ni(CO)_4$, в воздухе пром. помещений.

Люминесцентные газоанализаторы. В хемилюминесцентных Г. измеряют интенсивность люминесценции, возбужденной благодаря хим. р-ции контролируемого компонента с реагентом в твердой, жидкой или газообразной фазе. Пример – взаимод. NO с O_3, используемое для определения оксидов азота:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^+ + O_2 \rightarrow NO_2 + h\nu + O_2$$

Схема хемилюминесцентного Г. с газообразным реагентом представлена на рис. 8. Анализируемая смесь и реагент через дроссели поступают в реакц. камеру. Побуди-

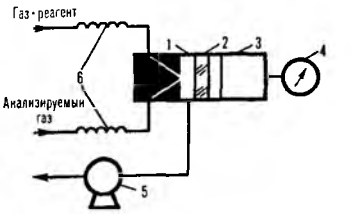


Рис. 8. Хемилюминесцентный газоанализатор: *1* – реакц. камера, *2* – светофильтр; *3* – фотоумножитель; *4* – вторичный прибор, *5* – побудитель расхода газа; *6* – дроссели.

тель расхода (насос) обеспечивает необходимое давление в камере. При наличии в смеси определяемого компонента излучение, сопровождающее хемилюминесцентную р-цию, через светофильтр подается на катод фотоумножителя, к-рый расположен в непосредств. близости к реакц. камере. Электрич. сигнал с фотоумножителя, пропорциональный концентрации контролируемого компонента, после усиления поступает на вторичный прибор. При измерении слабых световых потоков, возникающих при малых концентрациях определяемого компонента, фотокатод охлаждают электрич. микрохолодильниками с целью уменьшения темнового (фонового) тока.

Для измерения содержания NO_2 в приборе предусмотрен конвертер, где NO_2 превращается в NO, после чего анализируемая смесь направляется в реакц. камеру. При этом выходной сигнал пропорционален суммарному содержанию NO и NO_2. Если же смесь поступает, минуя конвертер, то по выходному сигналу находят концентрацию только NO. По разности этих сигналов судят о содержании NO_2 в смеси.

Высокая избирательность хемилюминесцентных Г. обусловлена специфичностью выбранной р-ции, однако сопутствующие компоненты в смеси могут изменять чувствительность прибора. Такие Г. применяют для определения NO, NO_2, NH_3, O_3 в воздухе в диапазоне 10^{-7}–1%.

В флуоресцентных Г. измеряют интенсивность флуоресценции (длина волны λ_2), возникающей при воздействии на контролируемый компонент УФ-излучения (с частотой ν_1). В кач-ве примера на рис. 9 представлена схема такого Г. для определения SO_2 в воздухе. Анализируемая смесь поступает в детекторную камеру, к-рая отделена от

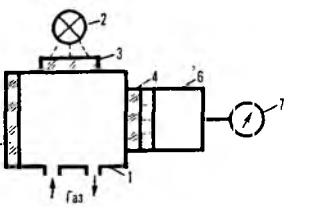


Рис. 9. Флуоресцентный газоанализатор: *1* – детекторная камера; *2* – источник УФ-излучения, *3* – светофильтр возбуждающего излучения, *4* – светофильтр люминесценции; *5* – зеркало; *6* – фотоумножитель; *7* – вторичный прибор.

импульсного источника УФ-излучения и от фотоумножителя светофильтрами *3* и *4*, пропускающими излучение с длинами волн соотв. λ_1 и λ_2. Фотоумножитель, расположенный под углом 90° к источнику излучения, регистрирует импульсы флуоресценции, амплитуда к-рых пропорциональна концентрации определяемого компонента в камере. Электрич. сигнал с фотоумножителя после усиления и обработки поступает на вторичный прибор. Г. для определения SO_2 характеризуются высокой чувствительностью и избирательностью. Они используются в автоматич. станциях контроля окружающей среды.

Для удаления паров воды, влияющих на показания люминесцентных Г., применяют спец. фильтры (типа молекулярного сита) на входе потока газа в камеру.

Фотоколориметрические газоанализаторы. Эти приборы измеряют интенсивность окраски продуктов избират. р-ции между определяемым компонентом и специально подобранным реагентом. Р-цию осуществляют, как правило,

в р-ре (жидкостные Г.) или на твердом носителе в виде ленты, таблетки, порошка (соотв. ленточные, таблеточные, порошковые Г.).

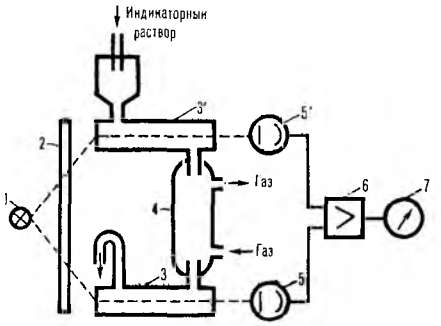


Рис. 10. Жидкостной фотоколориметрич. газоанализатор: *1* – источник излучения, *2* – светофильтр, *3* и *3'* – рабочая и сравнит. кюветы; *4* – абсорбер; *5* и *5'* – приемники излучения; *6* – усилитель; *7* – вторичный прибор.

Принципиальная схема жидкостного Г. представлена на рис. 10. Излучение от источника проходит через рабочую и сравнит. кюветы и поступает на соответствующие приемники излучения. Индикаторный р-р протекает с постоянной скоростью через обе кюветы и абсорбер. Навстречу потоку р-ра через абсорбер барботирует анализируемый газ. Определяемый компонент, присутствующий в газе, взаимод. с реагентом в р-ре, вызывая изменение оптич. плотности в рабочей кювете, пропорциональное концентрации компонента. В результате интенсивность излучения через одну из кювет изменяется, а через другую – нет. Разность (или отношение) сигналов рабочего и сравнит. каналов – мера концентрации определяемого компонента в анализируемой смеси.

Подача р-ра может быть как непрерывной, так и периодической. При периодич. подаче анализируемый газ пропускают в течение нек-рого времени через одну и ту же порцию р-ра, что позволяет повысить чувствительность определения. Такие Г. дают возможность измерить среднюю концентрацию определяемого компонента за заданный промежуток времени, напр. при установлении среднесменных или среднесуточных концентраций токсичных примесей в воздухе.

В ленточных Г. (рис. 11) анализируемый газ поступает в газовую камеру, через к-рую непрерывно или с заданной периодичностью протягивается лента с нанесенным на нее

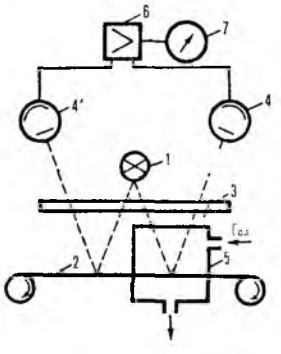


Рис. 11. Ленточный фотоколориметрич. газоанализатор: *1* – источник излучения; *2* – индикаторная лента; *3* – светофильтр, *4* и *4'* – приемники излучения; *5* – газовая камера; *6* – усилитель; *7* – вторичный прибор

реактивом. В результате р-ции с определяемым компонентом на ленте образуется цветовое пятно, интенсивность окраски к-рого пропорциональна концентрации компонента. Разность (или отношение) световых потоков, отраженных от окраш. и неокраш. участков ленты, – мера концентрации контролируемого компонента в смеси. Иногда используют индикаторную ленту с жидким реактивом. В этом случае реактив наносится на ленту из капельницы непосредственно перед ее контактом с газом.

Принцип действия таблеточных и порошковых Г. такой же, как у ленточных, но эти приборы, как правило, циклич. действия. Для получения чистой пов-сти перед каждым циклом измерения срезается верх. окраш. слой таблетки или заменяется порция порошка.

Время работы ленточных и таблеточных Г. без замены ленты или таблетки достигает 30 сут и более. Источники излучения в фотоколориметрич. Г. – обычно лампы накаливания и полупроводниковые светодиоды, фотоприемники – фотоумножители, фотоэлементы, фотодиоды и фототранзисторы. Эти приборы позволяют с высокой избирательностью определять разл. газообразные (парообразные) в-ва в диапазоне концентраций 10^{-5}–1%. Особенно высока чувствительность у Г. периодич. действия; их недостаток – некрое запаздывание показаний.

Фотоколориметрич. Г. применяют гл. обр. для измерения концентраций токсичных примесей (напр., оксидов азота, O_2, Cl_2, CS_2, O_3, H_2S, NH_3, HF, фосгена, ряда орг. соед.) в атмосфере пром. зон и в воздухе пром. помещений. При контроле загрязнений воздуха широко используют переносные приборы периодич. действия. Значит. число фотоколориметрич. Г. применяют в качестве газосигнализаторов.

Электрохимические газоанализаторы. Их действие основано на зависимости между параметром электрохим. системы и составом анализируемой смеси, поступающей в эту систему.

В кондуктометрических Г. измеряется электропроводность р-ра при селективном поглощении им определяемого компонента. Обычно схема прибора включает электрич. мост постоянного или переменного тока с двумя кондуктометрич. ячейками, через к-рые протекает электролит. В одну из ячеек электролит поступает после контакта с потоком анализируемого газа. Выходной сигнал пропорционален разности электропроводностей р-ра до и после контакта с контролируемой смесью. Эта разность зависит от концентрации растворенного в электролите определяемого компонента. Изменяя расходы электролита и анализируемой смеси, можно в широких пределах изменять диапазон определяемых концентраций. Недостатки этих Г. – низкая избирательность и длительность установления показаний при измерении малых концентраций. Кондуктометрич. Г. широко применяют для определения O_2, CO, SO_2, H_2S, NH_3 и др.

Действие потенциометрических Г. основано на зависимости потенциала E индикаторного электрода от активности a электрохимически активных ионов, образовавшихся при растворении определяемого компонента:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a,$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал, R – универсальная газовая постоянная, T – абс. т-ра, F – число Фарадея, n – число электронов, участвующих в электрохим. р-ции. Измеряемое значение E пропорционально концентрации контролируемого компонента, растворенного в электролите. Эти Г. применяют для определения CO_2, H_2S, HF, NH_3, SO_2 и др.

Большое распространение получили потенциометрич. Г. с твердым электролитом для измерения содержания O_2. Керамич. пластина на основе CaO и ZrO_2 при высокой т-ре начинает проводить ионы кислорода, т.е. ведет себя как электролит. На пов-сть такой пластины с обеих сторон наносят тонкие слои пористой платины (платиновые электроды). С одной стороны пластины подают анализируемую газовую смесь, с другой – сравнительный газ. Разность потенциалов между электродами – мера содержания O_2. Термостат поддерживает т-ру электрохим. ячейки в нужном диапазоне. С помощью таких Г. определяют O_2 в широком диапазоне концентраций (10^{-4}–100% по объему). Присутствие углеводородов в анализируемой смеси приводит к искажению результатов из-за их окисления при высокой т-ре.

Действие амперометрических Г. осиовано на зависимости между электрич. током и кол-вом определяемого компонента, прореагировавшим на индикаторном электроде. Если контролируемый компонент полностью вступает в электрохим. р-цию, то выполняется закон Фарадея: $I = nFQC$, где I – ток, Q – расход газа, C – концентрация определяемого компонента, F – число Фарадея, n – число электронов, участвующих в р-ции.

Электрохим. превращение данного компонента газовой смеси со 100%-ным выходом по току (т.е. отсутствие побочных электродных р-ций) обеспечивается выбором индикаторного электрода и его потенциала. Необходимое постоянное значение разности потенциалов поддерживается благодаря тому, что сравнит. и индикаторный электроды выполняют из двух разных специально подобранных металлов, напр. из Au и Zn, Au и Pb, Ni и Cd (ячейки гальванич. типа). Разность потенциалов можно стабилизировать и посредством электронной системы с использованием третьего вспомогат. электрода (ячейки потенциостатич. типа).

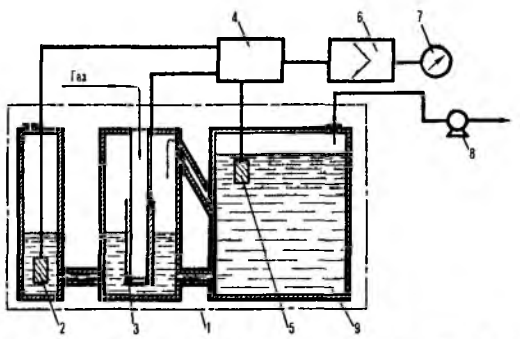


Рис. 12. Амперометрич. газоанализатор: *1* – электрохим. ячейка; *2* – вспомогат. электрод; *3* – измерит. электрод; *4* – потенциостат; *5* – электрод сравнения; *6* – усилитель; *7* – вторичный прибор; *8* – побудитель расхода газа; *9* – камера с запасным электролитом.

Амперометрич. Г. применяют для определения газов, обладающих окислит.-восстановит. св-вами, напр. SO_2, NO_2, H_2S, O_2, Cl_2, O_3. В Г. для измерения содержания SO_2 в воздухе (рис. 12) анализируемый газ поступает на измерит. электрод *3* электрохим. ячейки и по газовому каналу – в камеру с запасным электролитом *9*, в к-рый помещен электрод сравнения 5. Вспомогат. электрод 2 расположен в отдельной камере, к-рая, как и камера 9, соединена с камерой измерит. электрода электролитич. каналом. Достоинства амперометрич. Г.– высокая чувствительность и избирательность.

Кроме рассмотренной выше конструкции электрохим. ячейки барботажного типа (с непосредств. продуванием смеси через электролит) широкое применение находят ячейки с т. наз. газодиффузионными электродами, где газ отделен от электролита пористой газопроницаемой полимерной мембраной. Со стороны, контактирующей с электролитом, на мембрану наносят мелкодисперсный электродный материал (Pt, Pd, Au). Такие системы отличаются более высокой чувствительностью и стабильностью характеристик.

В основе кулоиометрических Г. компенсац. типа лежит метод кулонометрич. титрования, к-рый заключается в электрохим. получении (генерировании) реагента-титранта, способного быстро взаимод. с определяемым компонентом газовой смеси, растворенным в электролите. Этот Г. включает цепи генерирования и индикации. Электрохим. ячейка содержит соотв. две пары электродов – катод и анод, на к-рых идет электролиз и генерируется титрант, а также индикаторный электрод и электрод сравнения. Ток электролиза автоматически поддерживается постоянным. После того как все контролируемое в-во полностью прореагирует с электрогенерированным титрантом, окислит.-восстановит. потенциал системы резко изменяется, что обнаруживается по скачку потенциала индикаторного электрода. Кол-во электричества, прошедшее через ячейку до завершения р-ции, эквивалентно концентрации определяемого компонента.

Ионизационные газоанализаторы. Их действие основано на зависимости электрич. проводимости ионизов. газов от их состава. Появление в газе примесей оказывает дополнит. воздействие на процесс образования ионов или на их подвижность и, следовательно, рекомбинацию. Возникающее при этом изменение проводимости пропорционально содержанию примесей.

Все ионизац. Г. содержат проточную ионизац. камеру (как на рис. 13), на электроды к-рой налагают определенную разность потенциалов. Эти приборы широко применяют для контроля микропримесей в воздухе, а также в кач-ве детекторов в газовых хроматографах. Ниже рассмотрены наиб. распространенные типы ионизац. Г., используемые без предварительного хроматографич. разделения пробы.

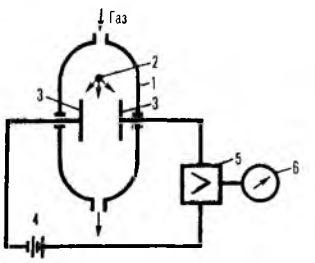


Рис. 13. Радиоизотопный ионизац. газоанализатор: *1* – ионизац. камера; *2* – источник ионизации; *3* – электроды; *4* – источник напряжения; *5* – усилитель; *6* – вторичный прибор.

К радиоизотопным Г. (рис. 13), в к-рых ионизацию газов осуществляют радиоактивным излучением, относятся приборы на основе сечения ионизации, электронно-захватные и аэрозольно-ионизационные. В первых используют разницу в сечениях (вероятности) ионизации компонентов смеси. Ионизацию осуществляют обычно β-излучением ^{90}Sr, ^{3}H, ^{63}Ni, ^{147}Pm. Эти Г. не избирательны, их применяют для анализа смесей H_2-N_2, N_2-CO_2, H_2 – этилен, H_2-CH_4, $H_2-CH_3SiCl_3$, H_2-BCl_3 и т.п.; диапазон измерения 0,01 – 100%; время установления показаний – до 0,1 с.

Действие электронно-захватных Г. основано на способности молекул ряда в-в (O_2, H_2O, галогены, галогенсодержащие орг. соед., ароматич. углеводороды, спирты, карбонильные соед. и др.) захватывать своб. электроны, возникающие при ионизации газов, и превращаться при этом в ионы. Последние имеют меньшую подвижность, чем электроны, в результате чего ионизац. ток падает пропорционально концентрации в-ва. Электронно-захватные Г. применяют для контроля примесей (в частности, галогенов при их концентрации $10^{-3}-10^{4}$%) в чистых газах и воздухе. При определении примесей в воздухе на входе в Г. обычно помещают полимерные мембраны, задерживающие O_2.

В основе действия аэрозольно-ионизационных Г. лежит зависимость ионизац. тока от концентрации аэрозольных частиц, образующихся после предварительного избират. перевода определяемого компонента смеси в аэрозоль. Этот перевод осуществляют обычно хим. р-цией с соответствующим реагентом или фотохим. р-цией в газовой фазе, пиролизом исследуемого в-ва, а также сочетанием пиролиза с послед. хим. р-цией с реагентом. Напр., при определении NH_3 в кач-ве реагента можно использовать пары соляной к-ты; в результате образуется аэрозоль NH_4Cl. Размер аэрозольных частиц $10^{-7}-10^{-4}$ см. Концентрации анализируемых компонентов $10^{-5}-10^{-3}$%. Аэрозольно-ионизационный Г. используют, в частности, для определения микропримесей NH_3, аминов, HCl, HF, NO_2, паров HNO_3, карбонилов Ni и Co, фосгена и ряда др. соед. в воздухе пром. помещений.

В пламенно-ионизационных Г. анализируемые орг. соед. ионизуют в водородном пламени. Эффективность ионизации пропорциональна числу атомов С, поступающих

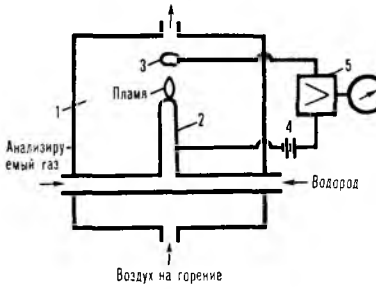


Рис. 14. Пламенно-ионизац. газоанализатор: *1*–ионизац. камера; *2*–горелка; *3*–коллекторный электрод; *4*–источник напряжения; *5*–усилитель; *6*–вторичный прибор.

в пламя в единицу времени, но зависит также от наличия в молекуле в-ва атомов др. элементов. Схема такого прибора представлена на рис. 14. Горелка служит одним из электродов ионизац. камеры. Второй электрод («коллекторный»)–тонкостенный цилиндр или кольцо. Эти Г. используют для определения орг. в-в в воздухе и технол. газах. При совместном присутствии ряда орг. компонентов находят либо их сумму, либо концентрацию компонентов со значительно большей эффективностью ионизации. С помощью пламенно-ионизационных Г. контролируют изменения суммарного содержания углеводородов в атмосфере и токсичные примеси в воздухе пром. помещений, чистоту выхлопных газов автомобилей, утечки газов из трубопроводов и подземных коммуникаций. Диапазон измеряемых концентраций 10^{-5}–1%. Имеется непосредств. взаимосвязь между эффективностью ионизации орг. газов и паров и степенью взрывоопасности их смесей с воздухом. Это позволяет контролировать довзрывные концентрации орг. в-в в пром. помещениях, шахтах, туннелях.

В поверхностно-ионизационных Г. образуются положит. ионы при адсорбции газов на нагретых пов-стях металлов или их оксидов. Ионизоваться могут компоненты с достаточно низкими потенциалами ионизации, сравнимыми по величине с работой выхода электронов из нагретой пов-сти (эмиттера). Обычно ионизуются не контролируемые компоненты смеси, а продукты их р-ций на каталитически активной пов-сти. В кач-ве эмиттеров применяют, напр., нагреваемые током спирали из Pt, оксидов Mo или W. Нагретый эмиттер одновременно служит одним из электродов ионизац. камеры. Второй («коллекторный») электрод выполняют в виде наружного цилиндра. Т-ру нагрева эмиттера изменяют от 350 до 850 °С. С помощью таких Г. определяют фенол, уксусную и муравьиную к-ты, а также (с высокой избирательностью) азотсодержащие орг. соед., в частности анилин, амины, гидразины. Созданы приборы для контроля ряда аминов (диэтиламин, триэтиламин и др.) в воздухе пром. помещений. Диапазон измеряемых концентраций 10^{-5}–10^{-2}%.

В т. наз. «галогенных» Г. на пов-сти платины, нагретой до 800–850 °С, ионизуются щелочные металлы (обычно Na и K), добавляемые в виде солей в зону нагрева и ионизации. Эмиссия щелочных ионов зависит от содержания в окружающем воздухе галогенов и их соединений. Эти приборы позволяют определять галогены (Cl, Br) в воздухе пром. помещений, хладоны при контроле герметичности холодильных установок и бытовых аэрозольных баллончиков с пределами обнаружения ок. 10^{-4}%.

В фотоионизационных Г. молекулы определяемого компонента ионизуются УФ-излучением. Это возможно, если энергия фотонов не ниже потенциала ионизации молекул. В кач-ве источников излучения используют лампы, генерирующие фотоны с энергиями 9,5, 10, 10,2, 10,9 и 11,7 эВ. Осн. компоненты воздуха (O_2, N_2, CO, CO_2, H_2O), а также CH_4 имеют потенциалы ионизации в диапазоне 12–20 эВ и такими фотонами не ионизуются. Фотоионизац. Г. применяют для контроля примесей ароматич. и непредельных углеводородов, альдегидов, кетонов, спиртов и других орг. соед. в воздухе с пределами обнаружения 10^{-5}–10^{-4}%. Подбирая излучение с подходящей энергией, можно избирательно определять, напр., ароматич. соединения в присут. алканов и кислородсодержащих орг. соед., меркаптаны в присут. H_2S.

Полупроводниковые газоанализаторы. Их действие основано на изменении сопротивления полупроводника (пленки или монокристалла) при воздействии анализируемого компонента смеси. В основе работы полупроводниковых окисных Г. лежит изменение проводимости чувствит. слоя (смеси оксидов металлов) при хемосорбции на его пов-сти молекул химически активных газов (рис. 15). Такие Г. применяют для определения горючих газов (в частности, H_2, CH_4, пропана), а также O_2, CO_2 и др. Селективность анализа достигается варьированием состава чувствит. слоя

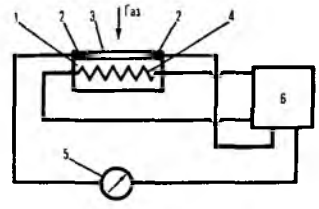


Рис. 15. Полупроводниковый окисный газоанализатор: *1*–подложка; *2*–контакты; *3*–чувствит. слой; *4*–нагреват. элемент; *5*–вторичный прибор; *6*–источник напряжения.

и его т-ры (при помощи встроенного нагревателя). Диапазон измеряемых концентраций горючих газов 0,01–1% по объему.

В полупроводниковых Г. с кристаллическими чувствит. элементами измеряют проводимость монокристалла или более сложной полупроводниковой структуры с *p–n*-переходами при изменении зарядового состояния пов-сти, т. е. концентрации или распределения зарядов на ней. Напр., для определения H_2 используют чувствит. элементы в виде системы слоев металл–диэлектрик–полупроводник (канальные транзисторы), причем верх. металлич. слой получают из Pd или его сплавов. Изменение зарядового состояния пов-сти достигается изменением контактной разности потенциалов между полупроводником и Pd при растворении в последнем H_2, присутствующего в анализируемой смеси. Диапазон измеряемых концентраций H_2 в инертных газах 10^{-5}–10^{-3}%.

Для серийного произ-ва полупроводниковых Г. применяют совр. технологию микроэлектроники, что позволяет создавать измерит. преобразователь, включающий чувствит. элемент, систему термостатирования и усилитель электрич. сигнала в виде отдельного микромодуля.

Лит.: Павленко В. А., Газоанализаторы, М.–Л., 1965; Бражников В. В., Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии, М., 1974; Кулаков М. В., Технологические измерения и приборы для химических производств, М., 1983.

А. М. Дробиз, В. А. Рылов, В. Ю. Рыжнев.

ГАЗОВ ОСУ́ШКА, удаление влаги из газов и газовых смесей. Предшествует транспорту прир. газа по трубопроводам, низкотемпературному разделению газовых смесей на компоненты и др. Обеспечивает непрерывную эксплуатацию оборудования и газопроводов, предотвращая образование ледяных и гидратных пробок и т. п. Глубина Г. о., определяемая условиями проведения технол. процесса, транспортировки газа и т. д., характеризуется *росы точкой*. Наиб. важные методы Г. о. основаны на абсорбции или адсорбции влаги, а также на ее конденсации при охлаждении газа.

При абсорбционном методе осушаемый газ направляется в ниж. часть абсорбера, а навстречу ему с верха колонны стекает р-р поглотителя (осушителя)–ди- или триэтиленгликоля. Массообмен между газом и поглотителем осуществляется на контактных устройствах–тарелках, где газ барботирует через поглотитель. Движущая сила процесса–разность парциальных давлений водяного пара в газовой и жидкой фазах. Насыщ. влагой осушитель подается в сепаратор, в к-ром из него выделяется газ, поглощенный

в абсорбере; затем осушитель подогревается благодаря теплоте встречного потока горячего (160 °С) регенерированного гликоля и подается в десорбер на регенерацию, в результате к-рой из осушителя выделяется поглощенная в абсорбере влага. Последняя может выделяться из поглотителя под давлением, близким к атмосферному, под вакуумом (неконденсирующиеся газы откачивают из системы вакуумнасосом при остаточном давл. 25–30 кПа), путем отдувки частью осушенного подогретого газа, а также с помощью т. наз. азеотропной ректификации с применением в кач-ве третьего (разделительного) компонента изооктана и (или) бензина-галоши. В зависимости от способа регенерации концентрация гликоля может составлять 97,50–99,95%, т-ра газа, поступающего на осушку,–от 10 до 50 °С. Кроме барботажных аппаратов, используют и такие, в к-рых гликоль распыливается форсунками, что обеспечивает большую пов-сть контакта фаз. Абсорбц. метод позволяет удалять влагу из газов, содержащих в-ва (напр., H_2S), отравляющие твердые поглотители, проводить осушку до точки росы – 70 °С; легко поддается автоматизации.

Адсорбционный метод основан на поглощении влаги твердыми гранулиров. адсорбентами (силикагель, активиров. Al_2O_3, цеолиты). Схема установки представлена на рис. 1.

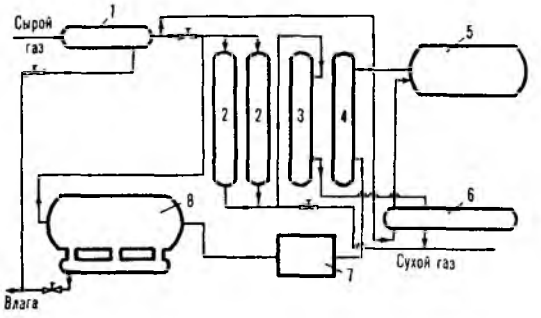


Рис. 1. Схема адсорбц. установки для осушки газов: *1* и *8* – сепараторы; *2* – адсорберы на стадии осушки; *3* и *4* – адсорберы соотв. на стадиях охлаждения и подогрева; *5* – подогреватель газа; *6* – охладитель газа; *7* – холодильник.

Влажный газ поступает в сепаратор *1* для удаления капель влаги, а затем на осушку в адсорберы *2*, откуда сухой газ направляют в газопровод. Насыщ. влагой адсорбент регенерируют в адсорбере *4* отдувкой газом, нагретым в аппарате *5*. Горячий газ (с т-рой до 350 °С) после регенерации поглотителя охлаждается в аппарате *7*, сепарируется в аппарате *8* от влаги и смешивается с осн. потоком газа. В адсорбере *3* поглотитель охлаждается сухим газом до 30–40 °С, после чего аппарат переключают на стадию осушки. Нагреваемый при этом газ перед поступлением в газопровод охлаждается в аппарате *6*. Метод может обеспечить глубокую осушку (до точки росы – 80 °С и ниже), отличается простотой и надежностью аппаратуры. Недостатки: чувствительность адсорбентов к загрязнениям, сложность систем автоматизации, бо́льшие по сравнению с абсорбц. методом капитальные и эксплуатационные затраты.

Методы осушки, при к-рых происходит конденсация влаги, основаны на уменьшении равновесной влажности газа при снижении его т-ры. Одна из возможных схем установки приведена на рис. 2. Прир. газ из скважины поступает в сепаратор *1*, где происходит выделение конденсата (углеводородов) и влаги, увлеченной из пласта. Затем газ подается в теплообменник, в к-ром охлаждается обратным потоком холодного осушенного газа. В целях предотвращения отложений на стенках аппаратов и трубопроводов твердых газовых гидратов в теплообменнике газ смешивается с ингибитором гидратообразования – 80%-ным водным р-ром этиленгликоля или конц. метанола. На выходе из теплообменника газ дросселируется, охлаждаясь при этом, и поступает в сепаратор *3*, где отделяются влага, дополнительно выделившийся углеводородный конденсат и ингибитор гидратообразования, к-рый направляется на регенерацию.

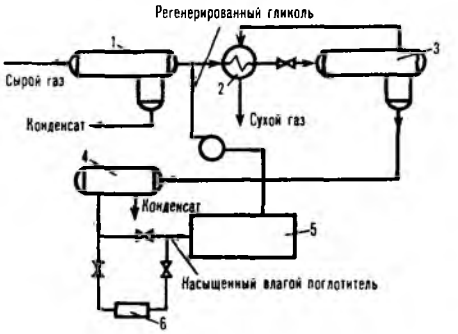


Рис. 2. Схема осушки прир. газа: *1* и *3* – сепараторы; *2* – теплообменник; *4* – разделитель гликоля и конденсата; *5* – установка регенерации гликоля; *6* – фильтр.

В лаб. практике и в пром-сти, помимо поглотителей, применяемых в описанных выше методах, используют также твердые в-ва – $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaO, NaOH, KOH, $Mg(ClO_4)_2$, P_2O_5 и др.; из жидких поглотителей обычно применяют H_2SO_4.

Лит.: Ждаиова Н. В., Халиф А. Л., Осушка углеводородиых газов, М., 1984; Кельцев Н. В., Осиовы адсорбциоииой техиики, 2 изд., М., 1984.

А. Л. Халиф.

ГАЗОВ ОЧИСТКА, осуществляется с целью технол. подготовки газов и газовых смесей и извлечения из них ценных в-в, а также для предотвращения загрязнения атм. воздуха вредными отходами. Степень Г. о. (%) обычно определяют по ф-ле:

$$\eta_{оч} = \frac{M_{ул}}{M_{вх}} \cdot 100 = \frac{M_{вх} - M_{вых}}{M_{вх}} \cdot 100,$$

где $M_{вх}$, $M_{ул}$, $M_{вых}$ – соотв. масса примесей на входе, уловленных в газоочистителе и на выходе из него. Этот показатель можно вычислить также, исходя из содержания примесей в газах до ($c_{иач}$) и после ($c_{ост}$) газоочистного аппарата по ф-ле:

$$\eta_{оч} = (1 - c_{ост}/c_{иач}) \cdot 100.$$

Очистка от взвешенных частиц

Среди подвергаемых очистке газовых смесей чрезвычайно распространены *аэрозоли* – дисперсные системы, состоящие из мелких твердых (пыли, дымы) или жидких (туманы) частиц, взвешенных в воздухе или др. газе.

Механическая очистка. Осуществляется сухими и мокрыми способами (см. также *Каплеулавливание*, *Пылеулавливание*, *Туманоулавливание*), а также фильтрованием.

Сухие способы. Нанб. распространены уловители, в к-рых осаждение твердых или жидких частиц происходит вследствие резкого изменения направления или скорости газового потока (циклоны, пылеосадительные камеры с цепными проволочными завесами, дымососы-пылеуловители, пылевые мешки). Среди этих аппаратов, применяемых, как правило, только для улавливания сравнительно крупных частиц ($\geqslant 5$ мкм), макс. эффективностью обладают *циклоны*. Взвешенные частицы отделяются в них от газа под действием центробежных сил, возникающих в результате спирально-поступат. движения газового потока вдоль ограничивающей пов-сти аппарата. При гидравлич. сопротивлении 0,5–1,5 кПа эффективность сепарации в циклонах частиц пыли размерами ок. 5 и ок. 20 мкм составляет соотв. 40–70 и 97–99%.

Мокрые способы. Основаны на контакте газового потока с промывной жидкостью (обычно водой). Большинство схем имеют оборотное водоснабжение: жидкость вместе с шламом из газопромывателей направляют в отстойники для осветления и повторного использования; при

наличии в шламе ценных в-в его обезвоживают. Метод используют для улавливания тонкодисперсных пылей или туманов.

Особенно эффективны для мокрой очистки скрубберы Вентури (турбулентные газопромыватели), состоящие из трубы-распылителя (включает конфузор, горловину и диффузор) и каплеуловителя. Вводимая в конфузор или горловину жидкость сталкивается с газовым потоком при его интенсивной турбулизации (скорость газа в горловине 40–150 м/с), что приводит к дроблению жидкости на мелкие капли и их коагуляции с взвешенными в газе частицами. Эти аппараты бывают низконапорными (гидравлич. сопротивление 3–5 кПа) и высоконапорными (20–30 кПа), к-рые могут обеспечить $c_{ост}$ соотв. до 200 и менее 10 мг/м^3.

Фильтрование. При этом способе газовые потоки проходят через пористые фильтровальные перегородки, пропускающие газ, но задерживающие твердые частицы. Фильтры служат для улавливания весьма тонких фракций пыли (менее 1 мкм) и характеризуются высокой эффективностью.

Наиб. распространены рукавные фильтры, на выходе из к-рых $c_{ост}$ пыли в газе составляет менее 10 мг/м^3. Аппарат состоит из камеры и подвешенных в ней рукавов (диам. 100–300 мм, дл. 2–10 м) с заглушенными верхними или ниж. концами. При прохождении газа через рукава на них осаждается пыль. По мере увеличения толщины ее слоя гидравлич. сопротивление фильтра возрастает до 1,3 кПа. Поэтому пыль периодически или непрерывно удаляют мех. встряхиванием рукавов с помощью автоматич. устройства, обратной продувкой их очищенным газом либо комбинацией этих способов. Фильтры собирают из неск. секций, попеременно отключаемых на регенерацию фильтровальных элементов. Рукава изготовляют из тканых и нетканых (войлок, фетр) материалов. Выбор материала для рукавов определяется, кроме мех. прочности и хим. устойчивости, также и теплостойкостью, к-рая составляет: для прир. волокон до 90 °С, химических до 120 °С (на основе фторволокон до 300 °С), стеклянных до 230 °С, металлических (сеток) до 500 °С. Срок службы рукавов от 9 месяцев до 2 лет.

Зернистые фильтры имеют фильтрующие элементы, способные выдерживать т-ры до 800 °С. Различают насыпные фильтры из песка, гальки, шлака, кокса (размер зерен 0,2–3,0 мм, высота слоя 0,1–0,15 м, гидравлич. сопротивление 0,5–1,5 кПа, $c_{ост}$ до 20 мг/м^3) и жесткие фильтры, представляющие собой патроны из керамики и металлокерамики (гидравлич. сопротивление 0,1–6,0 кПа, $c_{ост}$ менее 1 мг/м^3). Регенерацию иасыпных фильтров осуществляют ворошением слоя и обратной продувкой с вибровоздействием, жестких – обратной продувкой, промывкой водой и др.

Среди воздушных фильтров особенно распространены ячейковые с гофрированными перегородками в виде промасленных вязаных проволочных сеток, помещеиных в рамки, к-рые вставлеиы в спец. коробку. Уловленная пыль периодически удаляется промывкой сеток. Применяют для очистки воздуха с $c_{нач} = 1–3$ мг/м^3. При этом $\eta_{оч}$ 80%.

Для улавливания высокодисперсных аэрозолей (0,5–5,0 мг/м^3) используют волокнистые фильтры с перегородками из тонких и ультратонких волокон. К таким фильтрам относятся, напр., т. наз. аппараты ФП (фильтры Петрянова) со слоями из синтетич. волокон диам. 1–2 мкм, нанесенными на марлевую подложку. Эти фильтры не регенерируют; гидравлич. сопротивление их составляет 0,8–1,5 кПа, $\eta_{оч}$ до 100%. Для очистки грубодисперсных туманов и капель размером более 10 мкм получили распространение сеточные фильтры – каплеуловители с пакетами из мелкоячеистых сеток. При скорости газового потока 2 м/с гидравлич. сопротивление пакета толщиной 100 мм достигает 0,2 кПа, $\eta_{оч}$ фильтров 98%. Фильтры-туманоуловители имеют перегородки из стеклянных, сиитетич. или металлич. волокон (диам. 5–20 мкм для улавливания субмикронных частиц, диам. 200–100 мкм – частиц крупнее 1 мкм). Фильтры работают в стационарном режиме саморегенерации благодаря непрерывному самопроизвольному удалению жидкости в результате коалесценции уловленных капель. При наличии в газах твердых частиц фильтры периодически промывают. Гидравлич. сопротивление составляет 1–5 кПа, $\eta_{оч}$ 85–100%.

Электрическая очистка. Основана на ионизации электрич. зарядом под действием постоянного электрич. тока (напряжением до 90 кВ) взвешенных в газах твердых и жидких частиц с послед. осаждением их иа электродах. Осуществляется в сухих и мокрых электрофильтрах, обеспечивающих $c_{ост}$ соотв. до 50 и 5 мг/м^3. Благодаря малому гидравлич. сопротивлению (до 200 Па) электрофильтры широко применяются для улавливания высокодисперсных частиц пыли или тумана, особенно при очистке больших объемов газа.

Очистка от газообразных примесей

Абсорбционные и адсорбционные методы. Первые основаны на поглощении кислых газов (SO_2, H_2S, HF и др.) гл. обр. сильными осиованиями, напр. водными р-рами щелочей, соды, суспензиями извести, известняка или магнезита; орг. сернистых соединений – р-рами щелочей, а также соляровым маслом и газойлем. Адсорбц. методы с использованием активных углей и цеолитов наиб. часто применяют для улавливания орг. соединиений. Обе группы методов м. б. циклическими и нециклическими. В первых отработанный жидкий или твердый сорбент регенерируют нагреванием, понижением давления, продувкой инертным газом или воздухом, отпаркой водяным паром, а также хим. способами; продукты десорбции перерабатывают или выбрасывают. Если восстановить поглотительиую способность сорбента полностью не удается, нерегенерируемые соед. выводят из системы и добавляют соответствующее кол-во свежего сорбента. В нециклич. методах отработаниый сорбент целиком заменяют.

Очистка от SO_2. Применяется в осн. для выделеиия примесей из дымовых газов, образующихся при сжигании сернистых топлив, и отходящих газов переработки серосодержащего сырья. Наиб. распространены абсорбц. методы ($c_{ост} = 0,01–0,03\%$). Оси. кол-во поглощенного SO_2 связывается в сульфиты или гидросульфиты, а часть, вследствие присут. в очищаемых газах O_2, окисляется в сульфаты. Последиие регеиерируют с выделением абсорбента и SO_2 либо выделяют как побочные продукты.

В аммиачных методах SO_2 абсорбируют при 35–55 °С водным р-ром сульфит-гидросульфита аммония $(NH_4)_2SO_3 \cdot NH_4HSO_3$ с образованием NH_4HSO_3. В аммиачно-циклич. методе в результате отпарки абсорбента при 85–90 °С под вакуумом (40–50 кПа) NH_4HSO_3 разлагается с выделением SO_2, к-рый м. б. переработан в S или H_2SO_4. В аммиачно-гидросульфатном методе при взаимод. т. наз. отработаниого р-ра (полученного в результате поглощения SO_2 водным р-ром NH_3) с рециркулирующим NH_4HSO_4 выделяются SO_2 и $(NH_4)_2SO_4$, к-рый при 350–400 °С разлагается на NH_4HSO_4 и NH_3, возвращаемые в цикл; сульфат, образовавшийся при абсорбции, регеиерируют добавкой S.

Магнезитовый метод предусматривает поглощение SO_2 водной суспензией MgO при 45–65 °С с образованием кристаллогидратов $MgSO_3$ и небольшого кол-ва $MgSO_4$. Их обжигают при 900–1000 °С с образованием MgO и газов, содержащих 10–12% SO_2, к-рые используют для получеиия H_2SO_4. По содово-циклич. методу SO_2 абсорбируют водным р-ром Na_2SO_3 при 45–65 °С с образованием $NaHSO_3$. Отработанный р-р отпаривают при 100 °С с выделением кристаллов Na_2SO_3 и SO_2. Образовавшийся Na_2SO_4 выделяют предварит. упаркой отработанного р-ра.

Известняковый (известковый) метод основан на поглощении SO_2 суспензией $CaCO_3$ или $Ca(OH)_2$ с образованием $CaSO_3 \cdot 0,5H_2O$ и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, к-рые идут в отвал либо м. б. переработаны в товарный гипс. В варианте с осуществлением процесса по типу распылит. сушки при т-ре газа более 150 °С влага суспензии испаряется, и сухой продукт

р-ции улавливается в рукавном фильтре или электрофильтре.

В аммиачно-кислотном методе отработаиный р-р разлагается H_2SO_4, HNO_3 или H_3PO_4 с образованием SO_2 и соотв. $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 или $(NH_4)_3PO_4$. Очистка по содовому методу проводится водным р-ром Na_2CO_3 при 35–40 °С с образованием Na_2SO_3 и $NaHSO_3$, используемых как товариые продукты. В кислотно-каталитич. методе SO_2 поглощается разб. H_2SO_4 в присут. MnO_2 или $FeSO_4$; продукт очистки – 10–12%-ная H_2SO_4, к-рая при смешении с известью (известняком) перерабатывается в гипс.

Адсорбц. методы очистки с применением гл. обр. активных углей основаны на окислении SO_2 в SO_3 с послед. образованием H_2SO_4. Уголь регенерируют отмывкой водой с получением 10–12%-ной H_2SO_4. По др. методу регенерация осуществляется нагреванием угля до 600 °С твердым теплоносителем (песком) с разложением H_2SO_4; при этом часть угля расходуется на восстановление SO_3 в SO_2, а из газов, содержащих 30% SO_2 (остальное – CO_2 и H_2O), в присут. CH_4 получается S.

Очистка от H_2S. Преим. подвергают горючие газы (природные, нефтепереработки, генераторный, коксовый, к-рые содержат также CO_2 и сераорг. соединения) и отходящие газы (напр., вентиляц. воздух в произ-ве вискозы, содержащий H_2S, хвостовые газы в произ-ве S, в состав к-рых наряду с H_2S входит SO_2).

Селективная очистка включает три группы методов: абсорбционные циклические с применением водных щелочных р-ров неорг. и орг. в-в; окислительные адсорбционные (хемосорбционные); абсорбционно-десорбционные с регенерацией поглотителя отпаркой. Содержание H_2S в очищеином газе достигает при применении методов первой и второй групп не более 20 мг/м³, третьей – не более 1–2 г/м³. В методах первой группы с использованием неорг. в-в (напр., соединений As и Fe) поглощенный H_2S при регенерации абсорбента окисляется в S кислородом воздуха, частичио давая тиосульфаты. Наиб. распространена мышьяково-содовая очистка, основанная на поглощении H_2S р-рами тиопироарсената натрия $Na_4As_2S_5O_2$ и Na_2CO_3 при 30–45 °С; абсорбент регенерируют продувкой воздухом при 40–45 °С с выделением S. При очистке коксового газа одновременно с H_2S поглощается HCN с образованием NaSCN. Методы «Джиамморко – Ветрокок» (абсорбент – смесь Na_3AsO_3 и Na_3AsO_4) и железосодовый [$Fe(OH)_2$ + + Na_2CO_3] применимы и для очистки газов с высоким содержанием CO_2. К методам первой группы с применением орг. соединений – переносчиков O_2 – относятся: щелочно-гидрохиноновый, щелочно-фталоцианиновый (абсорбент – фталоцианин Co), «Стретфорд» (антрахинонсульфокислоты с добавкой $NaVO_3$). Эти методы основаны на окислит.-восстаиовит. р-циях, проходящих при абсорбции H_2S и регенерации поглотителя продувкой воздухом; в отличие от очистки с участием неорг. в-в S выделяется на стадии поглощения H_2S в результате окисления O_2 орг. в-в (гидросульфидов), образующихся при абсорбции.

Среди методов второй группы широко распространены: очистка гранулированной ZnO (при 400 °С с образованием ZnS; отработанный сорбент, содержащий до 25% S, не регенерируют); активным углем при 30–40 °С [накапливаемую в его порах S экстрагируют р-ром $(NH_4)_2S$; в отсутствие O_2 в газе в него добавляют воздух]; цеолитами; гидроксидами Fe. В последнем случае при взаимод. $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ с H_2S образуется Fe_2S_3, окисляющийся в присут. O_2 в Fe_2O_3 и S. Поглотительная масса, кроме Fe_2O_3, содержит древесные опилки и известь. Отработанный адсорбент, содержащий 40–45% S, используют в сернокислотных произ-вах. При очистке под давлением поглотитель, применяемый в виде таблеток, регенерируют экстракцией тетрахлорэтиленом.

Методы третьей группы: алканоламиновый – с применением водных р-ров диизопропаноламина или метилдиэтаноламина (абсорбция при 30–50 °С, регенерация поглотителя при 115–130 °С); вакуум-карбонатные – основаны на абсорбции H_2S р-ром Na_2CO_3 (вакуум-содовый метод) или K_2CO_3 (вакуум-поташный) и регенерации поглотителя при 65 °С и 84 кПа; фосфатный – с использованием р-ра K_3PO_4 (абсорбция при т-рах до 80 °С, регенерация при 115–125 °С).

Для комплексной Г. о. от H_2S и CO_2, а также от одного из них применяют алканоламиновый метод (р-рители – водные р-ры моно- и диэтаноламинов; содержание в очищенном газе H_2S до 20 мг/м³, CO_2 до 0,01%) и др. абсорбц. методы с регенерацией поглотителя отпаркой (см. *Газы природные горючие*). Комплексная Г. о. от H_2S (удаляется практически полностью), CO_2 ($c_{ост} \leqslant 1\%$) и сераорг. соединений (до 2–5 мг/м³) осуществляется методом «Ректизол», основанным на низкотемпературной абсорбции примесей метанолом (– 70 °С, 1–3 МПа) с выделением поглощенных газов ступенчатым снижением давления до 20 кПа при – 60 °С.

Для комплексной Г. о. от H_2S и SO_2 используют метод «Сульфрен» – адсорбцию примесей при их взаимод. друг с другом с образованием S на катализаторе (γ-Al_2O_3), к-рый периодически регенерируют продувкой очищенным газом при 350 °С; испарившаяся S конденсируется при охлаждении газа. Общее содержание S в газе после очистки до 1 г/м³.

Очистка от CO_2. Кроме описанных выше методов, используют *вымораживание*, а также гл. обр. для тонкой очистки (до 0,001% CO_2) применяют щелочной метод. Абсорбент – водный р-р NaOH; при его значительном расходе образовавшийся Na_2CO_3 регенерируют обработкой известью.

Очистка от сераорганических соединений. Помимо комплексной очистки (см. выше), применяют также селективную, к-рая следует после выделения из газов H_2S и осуществляется мокрыми и сухими методами. К первым отиосятся щелочной, масляная абсорбция, гипохлоритный, ко вторым – очистка активным углем, цеолитами, железосодовая (контактная).

Щелочной метод, используемый для очистки газов от меркаптанов (до содержания не более 10 мг/м³), основан на поглощении их водным р-ром NaOH или KOH с добавками (нафтеновыми к-тами, фенолами, крезолами), повышающими р-римость RSH. Насыщ. р-р регенерируют нагреванием с разложением меркаптанов или продувкой воздухом с испарением катализаторов (фталоцианина Co либо V, в методе «Мерокс» – соединений Fe) для окисления RSH до нерастворимых в щелочной среде дисульфидов RS_2R', отделяемых отстаиванием. Для поглощения CS_2 (до содержания 0,2 г/м³) применяют абсорбцию нефтяными или кам.-уг. маслами (пределы выкипания 200–400 °С) с регенерацией их отпаркой. Гипохлоритный метод основан на окислении примесей меркаптанов и дисульфидов водным р-ром NaClO; отработанный р-р, содержащий Na_2SO_4 и NaCl, не используют.

С помощью активного угля (абсорбция при 30–40 °С, регенерация при 120–150 °С) из газов удаляют ароматич. углеводороды, тиофен, CS_2 ($c_{ост}$ до 0,1 мг/м³). Селективная очистка от COS, CS_2, меркаптанов и небольших кол-в H_2S (1,0–1,5 г/м³) при наличии в газах CO_2 осуществляется при 30–40 °С с использованием цеолитов, к-рые регенерируют очищенным газом при 350–400 °С ($c_{ост}$ до 2 мг/м³). Очистка железосодовым поглотителем (гранулиров. смесь «красного шлама» с 30% Na_2CO_3) при 125–260 °С основана на каталитич. превращении COS, CS_2 и тиофена в H_2S, к-рый связывается в Na_2SO_4; отработанную контактную массу, содержащую 5–8% S, не регенерируют ($c_{ост}$ до 1 мг/м³).

Очистка от фтористых соединений. Производится с применением мокрых (водой, известковым молоком, р-рами щелочей) и сухих (глиноземом, известняком) методов для выделения HF или SiF_4 гл. обр. из отходящих газов переработки фторсодержащего сырья, напр. при получении фосфорных удобрений из апатита либо Al электролизом глинозема в расплавленном криолите. Продукты очистки – H_2SiF_6, $CaSiF_6$ и др.; содержание примесей в очищенном газе до 0,4 г/м³.

Очистка от летучих органических растворителей. Пары бензина, бензола, ацетона, этилацетата, этанола и др. р-рителей обычно содержатся в вентиляц. воздухе произ-в резиновых изделий, ацетатного волокна, искусств. кожи, цехов по окраске автомобилей и т. д. При концентрации $\geqslant 3$ г/м^3 эти пары улавливают адсорбцией (при концентрации < 1 г/м^3 более экономично каталитич. сжигание) преим. активным углем при 20–40 °С. Поглощенные примеси испаряются при регенерации адсорбента нагреванием с отдувкой дымовыми газами, N_2 или острым водяным паром. В последнем случае в результате конденсации продуктов регенерации образуется водяная смесь (десорбат), из к-рой р-ритель выделяют ректификацией, экстракцией или отстаиванием. При невозможности использования десорбата примеси улавливают адсорбционно-окислит. методом (термоокислит. адсорбцией). Поглотитель регенерируют при 300 °С продувкой циркулирующими дымовыми газами (от сжигания прир. газа); содержащиеся в них пары р-рителя сжигают при выводе части газов из цикла.

Термические методы. Применяются для удаления или обезвреживания газо- и каплеобразных, а также твердых неорг. и орг. примесей. Заключаются в превращ. их при повыш. т-рах в менее токсичные в-ва, к-рые м. б. удалены в атмосферу либо уловлены.

Термич. дожигание осуществляется при 800–1200 °С путем огиевого окисления примесей. При необходимости сжигают дополнит. кол-во топлива, используя разл. способы регенерации теплоты продуктов сгорания (утилизация теплоты отходящих газов в теплообменниках, получение водяного пара, горячей воды и др.). Примеры термич. обезвреживания – сжигание углеводородов до CO_2 и H_2O, CO до CO_2 или дожигание паров S и H_2S, содержащихся в хвостовых газах произ-ва S (при этом продукты сгорания м. б. подвергнуты очистке от SO_2).

Каталитич. методы применяют часто для предварит. очистки технол. газов. Основаны на взаимод. примесей с др. газообразными компонентами в присут. катализатора преим. при 300–400 °С и высоких объемных скоростях газа ($5 \cdot 10^{-3}$–10^5 ч$^{-1}$). Катализаторы – оксиды Fe, Cr, Cu, Zn, Co, Pt, Pd и др., к-рые наносят на носитель, имеющий развитую поверхность (обычно на γ-Al_2O_3), или на металлич. материалы (проволоку, сетку, ленту из легиров. стали, Ti, анодиров. Al и т. п.); активные боксит и уголь, цеолиты, гопкалит (марганцевомедный кат.) и др. Процесс проводят, как правило, с неподвижным слоем катализатора. Для большинства катализаторов во избежание их забивки содержание инертных твердых примесей в газе не должно превышать 15 мг/м^3.

К каталитич. методам относятся окисление примесей с применением O_2 и их восстановление т. наз. газом-восстановителем (гидрирование при использовании H_2). Окисляют обычно: кислородсодержащие орг. соед. до CO_2 и H_2O, напр. спирты и эфиры в произ-ве синтетич. жирных к-т (алюмоплатиновый кат. при 400 °С) или ксилолы и крезолы, загрязняющие воздух при окраске и сушке деталей в машиностроении (цельнометаллич. кат. при 350–380 °С); азотсодержащие орг. соед. до CO_2, H_2O и N_2 (без образования NO и NO_2), напр. ДМФА и акрилонитрил в произ-ве полиакрилонитрильных волокон (меднохромовый кат. при 370–500 °С); сераорг. соединения и H_2S до CO_2, H_2O и SO_2 (менее токсичного, чем исходные в-ва), напр. при обезвреживании дурнопахнущих в-в (метилмеркаптанов) в произ-ве целлюлозы сульфатной варкой (алюмохроммедноникелевый кат. при 580 °С); хлорорг. соединения до CO_2, H_2O, Cl_2 и HCl с обезвреживанием двух последних $Ca(OH)_2$ в произ-ве хлорорг. продуктов (цеолиты при 400–450 °С); CO в газах каталитич. крекинга (отработанный алюмоплатиновый кат. при 450–500 °С); остаточные кол-ва O_3 до атомарного кислорода в процессе озонолиза при кондиционировании воздуха и питьевой воды и т. д. (гопкалит при 40–80 °С); SO_2, содержащийся в дымовых газах, до SO_3 в произ-ве H_2SO_4 (ванадиевый кат. при 400–450 °С).

Г. о. с применением газа-восстановителя предназначена для гидрирования сераорг. соединений в H_2S в произ-ве H_2S (кобальтмолибденовый кат. при 300–400 °С) с послед. улавливанием образовавшегося H_2S оксидом Zn или после охлаждения газа р-рами алканоламинов; восстановления метаном и конвертированным прир. газом SO_2 и паров S в H_2S с его селективным извлечением в произ-ве серы (кобальтмолибденовый или никельмолибденовый кат. при 300–450 °С); восстановления до N_2 оксидов азота, напр. отходящих газов произ-ва HNO_3, с помощью CH_4 или H_2 (при 800–900 °С), к-рые одновремеино связывают O_2, содержащийся в газе, в CO_2 и H_2O, или селективного восстановления с использованием NH_3 (при 200–270 °С) в присут. катализаторов на основе Pt или Pd.

Лит.: Очистка от серы коксовального и других горючих газов, 2 изд., М., 1960; Коуль А. Л., Ризенфельд Ф. С., Очистка газа, пер. с англ., 2 изд., М., 1968; Техника защиты окружающей среды, М., 1981; Очистка промышленных газов от пыли, М., 1981; Берлин М. А., Гореченков В. Г., Волков Н. П., Переработка нефтяных и природных газов, М., 1981; Коузов П. А., Мальгин А. Д., Скрябин Г. М., Очистка от пыли газов и воздуха в химической промышленности, Л., 1982; Справочник по пыле- и золоулавливанию, 2 изд., М., 1983. *Ю. Н. Бродский.*

ГАЗОВ РАЗДЕЛЕ́НИЕ на фракции или отдельные компоненты, осуществляется в пром-сти фракционной конденсацией (охлаждением, сопровождающимся частичным ожижением газов), ректификацией сжиженного газа; абсорбцией одного или неск. компонентов смеси, адсорбцией, использованием мембран.

Фракционная конденсация. При охлаждении газов в первую очередь сжижаются высококипящие компоненты, поэтому содержание их в конденсате выше, чем в равновесной паровой фазе. Это используют для Г. р., причем конечные т-ры подбирают т. обр., чтобы в коиденсате преобладал целевой компонент. Напр., при низкотемпературном (-138 °С) разделении под давл. 1,3 МПа коксового газа, содержащего 2% этилена, получают фракцию с содержанием этилена 50%. В случае прямоточной конденсации (направления движения газа и конденсата совпадают) обе фазы находятся в равновесии. При противоточной конденсации в результате массообмена между стекающим вниз конденсатом и омывающими пов-сть теплообмена газами (фазы неравновесны) жидкая фаза, имеющая т-ру ниже, чем у газовой фазы, дополиительно обогащается высококипящими компонентами.

Ректификация сжижеиного газа. Основана на массо- и теплообмене между неравновесными жидкой и паровой фазами. В результате испарения жидкости пары обогащаются низкокипящими компонентами. Поэтому при противотоке фаз и многократном их испарении и конденсации исходную смесь можно разделить на высоко- и низкокипящие компоиенты. Процесс осуществляют в ректификац. колоннах, причем для разделения n-компонентной смеси на практически чистые в-ва требуется $n-1$ колонн. Возможно разделение азеотропных смесей при добавлении компонента, образующего новое азеотропное соединение. Аналогично поступают при разделении смесей с низкой относит. летучестью. В последнем случае добавление разделит. агента приводит к изменению относит. летучести разделяемых компонентов.

Абсорбция. Возможны как физ. абсорбция, так и хемосорбция, а также их сочетание при использовании водных р-ров абсорбентов. Общие требования к абсорбентам: высокая поглощающая способность, доступность, пожаро- и взрывобезопасность, малое давление паров, нетоксичность, хим. инертность к конструкц. материалам. В отдельных случаях допускается повыш. давление паров абсорбента, хотя это приводит к увеличению его расхода. Напр., при абсорбции жидким азотом Ar, CO и CH_4, содержащихся в коксовом газе, газах конверсии метана или генераторных газах, выделяемый H_2 насыщается N_2, образуя азотоводородную смесь, необходимую для синтеза NH_3. При прочих равных условиях существенное преимущество при выборе абсорбента – его способность к регенерации, т. е. к обратному выделению поглощенных газов. Это требование обязательно при многократной циркуляции абсор-

бента и в случае возможности полезного применения поглощенных газов. Абсорбция газов широко используется во мн. отраслях пром-сти как конечная стадия получения целевых продуктов, очистки исходных газов от примесей, отравляющих катализаторы, вызывающих коррозию, способных кристаллизоваться и забивать аппаратуру, загрязнять окружающую среду и т. д.

Адсорбция. В кач-ве адсорбентов используют в осн. пористые тела с сильно развитой пов-стью: активные угли, Al_2O_3, силикагели, цеолиты. Физ. адсорбция газа сопровождается выделением теплоты, по кол-ву близкой к теплоте его конденсации, хемосорбция – кол-вом теплоты, соответствующим тепловому эффекту р-ции. Процесс проводят периодически в одном или неск. аппаратах с неподвижным слоем адсорбента либо непрерывно в адсорберах с движущимся или псевдоожиженным слоем адсорбента. Адсорбция применяется для Г. р. при высоких и криогенных т-рах и разл. давлениях, для осушки и очистки газов от примесей, в вакуумной технике, хроматографии и др.

Разделение через мембраны. В этом случае Г. р. реализуется благодаря разл. проницаемости компонентов газовой смеси через разделит. мембраны (пористые и непористые перегородки). Эффективность мембраны определяется ее уд. производительностью, т. е. кол-вом газа, прошедшего через пов-сть мембраны за соответствующее время. Аппараты для мембранного Г. р. – замкнутые объемы, разделенные мембранами на две полости. Движущая сила процесса – поддерживаемая постоянной разность парциальных давлений (или концентраций) газов по обе стороны мембраны. В зависимости от назначения мембраны изготовляют из разл. материалов (стекло, металлы, полимерные материалы), к-рым придают форму пластин, трубок, полых волокон, капилляров. Напр., для выделения H_2 из продувочных газов произ-ва NH_3 используют трубки из сплава Pd; для тех же целей применяют полые волокна из полиариленсульфонов. Воздух, обогащенный O_2, получают с помощью пластин из поливинилтриметилсилана. Важная характеристика мембранных аппаратов – плотность упаковки мембраны, т. е. пов-сть мембраны, приходящаяся на единицу объема аппарата. Плотность упаковки мембран из полых волокон с наружным диам. 80–100 мкм и толщиной стенки 15–30 мкм составляет 20000 $м^2/м^3$, плоских мембран – 60–300 $м^2/м^3$. См. также *Абсорбция*, *Адсорбция*, *Конденсация фракционная*, *Мембранные процессы разделения*, *Мембраны разделительные*, *Ректификация*.

Лит.: Багатуров С. А., Основы теории и расчета перегонки и ректификации, 3 изд., М., 1974; Рамм В. М., Абсорбция газов, 2 изд., М., 1976; Хванг С.-Т., Каммермейер К., Мембранные процессы разделения, пер. с англ., М., 1981; Беляков В. П., Криогенная техника и технология, М., 1982; Кельцев Н. В., Основы адсорбционной техники, 2 изд., М., 1984.

И. И. Гельперин.

ГАЗОВ СЖИЖЕ́НИЕ, см. *Холодильные процессы.*

ГА́ЗОВ УВЛАЖНЕ́НИЕ, применяют: 1) для охлаждения газов перед сухой очисткой и повышения эффективности электрической и мокрой очистки от пыли (см. *Газов очистка*, *Пылеулавливание*); 2) при кондиционировании воздуха.

Газы увлажняются обычно при их контакте с испаряющейся жидкостью (чаще всего водой). Благодаря массообмену (диффузия паров испаряющейся жидкости) и теплообмену (конвективный нагрев жидкости) происходит не только увлажнение, но и охлаждение газа (см. *Градирни*). Менее экономично смешение газов с водяным паром.

Содержание влаги в газах характеризуется: абс. влагосодержанием X; парциальным давлением водяных паров $p_п$ (Па); относит. влажностью φ (%); *росы точкой*, или т-рой насыщения (см. также *Влажность*).

Значения давления насыщ. паров $p_{нас}$ и X насыщ. газов при нормальном давлении (101,3 кПа) находят из таблиц или определяют с помощью психрометрич. диаграмм, напр. диаграммы $I-X$ (I – уд. энтальпия влажного воздуха в Дж/кг сухого воздуха), построенной для смесей водяного пара с газами, близкими по св-вам воздуху.

Диаграмма $I-X$ отражает связь четырех осн. параметров: I, X, φ и т-ры влажного ненасыщ. воздуха, наз. т-рой сухого термометра. Для любого состояния воздуха (или газа, близкого ему по св-вам), зная два из этих параметров, можно найти остальные.

Значения X рассчитывают по ф-ле:

$$X = (M_п/M_г)\cdot[p_п(p - p_п)], \qquad (1)$$

где $M_п$, $M_г$ – соотв. молярные массы водяного пара и сухих газов (кг/кмоль); p – общее давление парогазовой смеси (Па). При повыш. давлении $p_п$ определяют по ф-ле (1) при условии, что газы, образующие парогазовую смесь, ведут себя как идеальные, а точку росы находят по таблице или диаграмме (для нормального давления) как т-ру насыщения, отвечающую рассчитанному значению $p_п$.

Влажность газов м. б. определена разл. методами (см. *Акваметрия*, *Влагомеры и гигрометры*).

Испарит. охлаждение производится до т-ры, превышающей точку росы или равной ей. В пром-сти исключительно важно Г. у. с полным испарением орошающей жидкости, достигаемое при подаче на орошение тонко диспергированных капель.

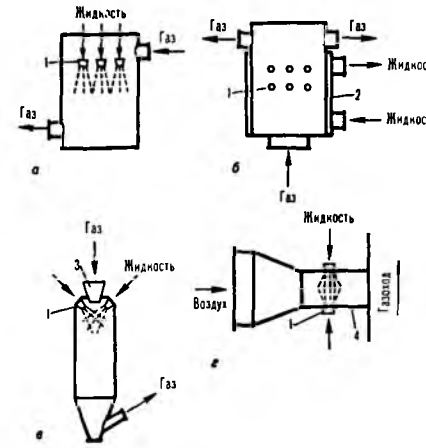
Расчет Г. у. в идеальном случае м. б. выполнен по диаграмме $I-X$. На практике конечное влагосодержание газов X' (кг/кг сухих газов), обеспечиваемое в контактных теплообменниках, вычисляют по след. эмпирич. ф-ле:

$$X' = 0{,}89\cdot10^{-7}\,(I_{пг} \pm \Delta I_ж m),$$

где $I_{пг}$ – уд. энтальпия парогазовой смеси при начальных условиях; m – отношение расходов орошающей жидкости и газов (кг жидкости на 1 кг сухих газов); $\Delta I_ж$ – изменение уд. энтальпии орошающей жидкости при ее нагревании ($+\Delta I_ж$) или охлаждении ($-\Delta I_ж$) от начальной т-ры до конечной или до т-ры мокрого термометра. (При испарит. охлаждении жидкость охлаждается, если ее начальная т-ра выше т-ры мокрого термометра, при к-рой устанавливается динамич. равновесие у пов-сти воды, т. е. скорость теплоотдачи конвекцией к пов-сти и скорость массоотдачи от пов-сти равны.)

Контактные испарит. теплообменники (скрубберы) представляют собой, как правило, полые камеры или колонны, в к-рые жидкость подается посредством мех. или пневматич. форсунок. Продолжительность испарения капель пропорциональна квадрату их диаметра, вследствие чего в скрубберах целесообразно тонко распылять орошающую жидкость. Пневматич. форсунки обеспечивают более тонкое распыливание воды и менее чувствительны к ее чистоте, чем механические, имеющие небольшие отверстия истечения, однако их применение связано с подводом дополнит. потока воздуха (или газа).

Наиб. распространенные конструкции испарит. скрубберов показаны на рисунке. Полый форсуночный



Конструкции аппаратов испарит. охлаждения: *а* – полый форсуночный скруббер; *б* – скруббер с наружной водяной рубашкой; *в* – скруббер с конфузорным подводом газов; *г* – пневматич. распыливающее устройство; *1* – форсунка; *2* – водяная рубашка; *3* – конфузорный насадок; *4* – горловина трубы-распылителя.

скруббер (*а*) снабжен мех. форсунками, работающими под большим давлением (2,0–4,5 МПа); гидравлич. сопротивление аппарата не превышает 0,2–0,3 кПа.

Скруббер с наружной водяной рубашкой (*б*) благодаря подаче в нее части воды м. б. изготовлен из углеродистой стали даже при охлаждении газов с т-рой порядка 1000 °С.

В скруббере с конфузорным подводом газов (*в*) для дробления жидкости используется энергия газового потока, подводимого через сужающийся насадок. Орошение осуществляется плоскофакельными форсунками, располагающимися в крышке скруббера по обе стороны от насадка. При смешении газов (их скорость на выходе из насадка составляет 40–70 м/с) с двумя перекрещивающимися факелами жидкости образуется общий неск. сжатый факел, к-рый состоит из мелких капелек и перемещается вдоль оси скруббера, не касаясь его стенок. Орошающая жидкость поступает в аппарат под небольшим давлением (200–300 кПа). Гидравлич. сопротивление скруббера достигает 2,0–2,5 кПа.

Пневматич. распыливающее устройство (*г*) представляет собой бездиффузорную трубу Вентури с горловиной прямоугольного сечения, монтируемую непосредственно на газоходах, скорость газов в к-рых составляет 15–20 м/с. Жидкость в виде пленки через плоскофакельную форсунку подается в горловину, где дробится перпендикулярным по отношению к пленке потоком воздуха. Отношение массовых расходов жидкости и воздуха не превышает 0,3, скорость воздуха в выходном сечении равна 60–80 м/с, давление распыла 90–100 кПа, гидравлич. сопротивление устройства порядка 5 кПа.

Лит.: Перри Дж., Справочник инженера-химика, пер. с англ., под ред. Н. М. Жаворонкова, П. Г. Романкова, т. 1, Л., 1969, с. 471–99; Справочник по пыле- и золоулавливанию, под ред. А. А. Русанова, 2 изд., М., 1983.

А. Ю. Вальдберг.

ГАЗОВАЯ КОРРОЗИЯ, происходит при непосредств. контакте твердого тела с химически активным газом. Характеризуется образованием на пов-сти тела пленки продуктов хим. р-ции между в-вами, входящими в состав тела и адсорбируемыми из внеш. газовой среды. В дальнейшем эта пленка препятствует непосредств. контакту корродируемого материала с газом. Взаимод. последних осуществляется посредством твердофазных р-ций в тонких приповерхностных слоях пленки продуктов вследствие встречной диффузии сквозь нее реагирующих в-в. Особенно интенсивно развивается Г. к. при высоких т-рах; возникающая при этом пленка продуктов, наз. окалиной, непрерывно утолщается.

Обычно окалина состоит из неск. слоев (фаз), к-рые образованы соед. различного хим. состава и кристаллич. строения. Эти слои последовательно располагаются от внутр. края окалины к внешнему по мере убывания в составе продукта элементов, поступающих из твердого тела. В каждом слое устанавливается градиент концентраций реагирующих в-в, поддерживающий их диффузию, а в тонких приграничных зонах между слоями осуществляются промежут. твердофазные р-ции, в результате к-рых изменяется кристаллич. решетка фаз. Наличие градиента концентраций означает отклонение состава каждой фазы от стехиометрического A_mB_n и существование в кристаллич. решетке двух типов дефектов – вакансий, т. е. узлов, не занятых атомами (или ионами) элемента, содержащегося в недостатке, и междоузельных атомов (или ионов) элемента, содержащегося в избытке. Кристаллич. решетка фазы м. б. представлена ф-лами $A_{m-\delta}B_n$ или $A_mB_{n+\delta}$ (δ – степень дефектности), к-рым соответствуют твердые р-ры вычитания или внедрения. Соответственно и диффузия происходит по двум механизмам: путем обмена атомов с вакансиями и перемещения атомов по междоузлиям. В большинстве случаев Г. к. металлов элементы газовой среды образуют анионную подрешетку с дополнительно заполненными междоузлиями, металл – катионную подрешетку с большим числом вакансий. Типичный пример – образование в окалине железа твердого р-ра $Fe_{1-\delta}O$ (вюстита).

Слои окалины имеют поликристаллич. строение, поэтому скорость диффузии реагирующих в-в и, следовательно, кинетика Г. к. существенно различны при диффузии сквозь микрокристаллы (зерна) и по межзеренным границам. Диффузия сквозь микрокристаллы происходит в соответствии с законами Фика, и нарастание окалины характеризуется параболич. зависимостью от времени. В случае сильно легированных материалов на кинетику Г. к. влияет образование фаз сложных оксидов и др. соед., включающих легирующие элементы. Если эти фазы слабо проницаемы для реагирующих в-в и образуют первичные слои окалины, Г. к. сильно замедляется. Это используют для создания жаростойких сплавов и защитных покрытий, причем в ходе коррозии тонкий поверхностный слой защищаемого материала оказывается сильно легированным. Сталь легируют Cr, Ni, Al, Si и др. Возможен другой крайний случай, когда в окалине образуется фаза сложного оксида с низкой т-рой плавления, к-рая в условиях Г. к. оказывается жидкой, что вызывает резкое ускорение процесса (т. наз. катастрофич. окисление). Так бывает, напр., при попадании на пов-сть лопаток турбин летучих или пылевидных продуктов сгорания топлива, содержащего примеси таких элементов, как Li или V.

Диффузия по межзеренным границам протекает ускоренно; в этом случае на кинетику Г. к. существенно влияют особенности микроструктуры окалины: размер и форма зерен, их взаимная кристаллографич. ориентация (текстура) и т. п. Существенное значение имеет неравномерность распределения легирующих элементов (обогащение ими приграничных зон зерен). Изменение уд. объема в-ва при перестройке кристаллич. решетки на границах слоев создает мех. напряжения вплоть до возникновения трещин, что резко ускоряет Г. к.

Разновидность Г. к. – т. наз. внутр. окисление (и аналогичное ему внутр. азотирование или др. процессы) нек-рых сплавов, содержащих элементы с высоким сродством к в-ву, диффундирующему из внеш. газовой среды. При этом в приповерхностном слое корродируемого материала (под окалиной) образуются мелкодисперсные частицы оксида такого элемента. Это м. б. использовано для изменения механических, в частности прочностных, св-в материалов.

Лит.: Франценич И. Н., Войтович Р. Ф., Лавренко В. А., Высокотемпературное окисление металлов и сплавов, К., 1963; Механизм взаимодействия металлов с газами, под ред. В. И. Архарова и К. М. Горбуновой, М., 1964; Высокотемпературная коррозия и методы защиты от нее, под ред. А. В. Белобжеского, М., 1973; Архаров В. И. [и др.], в кн.: Защитные покрытия на металлах, К., 1971–72, в. 5, с. 5–11, в. 6, с. 24–28.

В. И. Архаров.

ГАЗОВАЯ ПОСТОЯННАЯ универсальная, фундаментальная физ. константа R, равная произведению постоянной Больцмана k на постоянную Авогадро N_A: $R = kN_A = 8{,}31441(26)$ Дж/(моль·К). Входит в ур-ние состояния для 1 моля идеального газа: $pV = RT$, где p, V и T – давление, объем и абс. т-ра соответственно. Равна работе расширения 1 моля идеального газа при нагр. его на 1 К при постоянном давлении, т. е. разности молярных теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме.

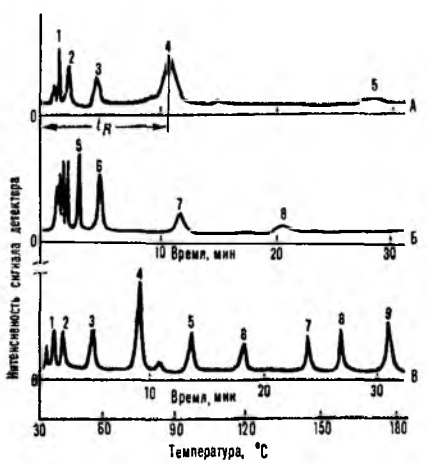
ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ (ГХ), вид хроматографии, в к-рой подвижной фазой служит газ (пар). В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы различают *газоадсорбционную хроматографию* (неподвижная фаза – твердое тело) и *газо-жидкостную хроматографию* (неподвижная фаза – жидкость, нанесенная тонким слоем на твердый носитель).

Разделение компонентов в ГХ основано на различии скоростей движения и размывания концентрац. зон исследуемых в-в, движущихся в потоке газовой фазы относительно слоя неподвижной, причем эти в-ва распределены между обеими фазами. Газ-носитель (воздух, N_2, Ar, CO_2 и др.) должен обычно иметь небольшую вязкость и обеспечивать высокую чувствительность детектирования.

Проведение эксперимента. Газохроматографич. разделение и анализ осуществляются в спец. приборе – газовом хроматографе. В ходе эксперимента газ-носитель из баллона повыш. давления непрерывно поступает в блок подго-

товки, где дополнительно очищается. Устройство для ввода пробы обычно представляет собой проточную независимо термостатируемую цилиндрич. камеру. Анализируемая проба (1–10 мкл) вводится в поток газа при повыш. т-ре дозатором (напр., шприцем) через резиновую термостойкую мембрану. Существуют также автоматич. системы ввода проб (сэмплеры). Жидкая проба быстро испаряется и потоком газа переносится в хроматографич. колонку, находящуюся в термостате. Разделение обычно проводят при 20–400 °С, но иногда (в осн. при разделении изотопов низкокипящих газов) при значительно более низких т-рах – до т-ры кипения жидкого азота. Для аналит. разделения используют насадочные колонки дл. 0,5–5 м и диам. 0,2–0,6 см, а также капиллярные полые колонки дл. 10–100 м и диам. 0,1–1 мм, и капиллярные насадочные колонки дл. 0,1–20 м. Насадкой служат твердый сорбент с развитой пов-стью (50–500 м²/г) или твердый макропористый носитель с уд. пов-стью 0,2–2,0 м²/г, на к-рую тонким слоем нанесена нелетучая жидкость – неподвижная жидкая фаза. Масса жидкой фазы составляет обычно 2–20% от массы носителя. Средний диаметр частиц сорбента 0,1–0,4 мм (колонку заполняют близкими по размеру частицами). Применяют также (обычно в капиллярных насадочных колонках) микронасадки с диаметром частиц сорбента 10–50 мкм.

Зоны разделенных компонентов в потоке газа поступают в *детекторы хроматографические*. В ГХ используются практически только дифференциальные детекторы (катарометр, пламенно-ионизационный, электроино-захватный, пламенно-фотометрический). Регистратор записывает изменение сигнала во времени. Полученная диаграмма наз. хроматограммой (см. рис.).



Хроматограммы, полученные при разделении смеси соединений с разл. т-рами кипения: *А* и *Б* – изотермич. разделение при 45 и 120°С соотв.; *В* – разделение при программировании т-ры (скорость повышения т-ры 4,7°С/мин); *1* – пропан; *2* – бутан; *3* – пентан; *4* – гексан; *5* – гептан; *6* – октан; *7* – бромоформ; *8* – *м*-хлортолуол; *9* – броммезитилен.

При использовании сразу неск. детекторов появляется возможность качеств. и количеств. определения состава хроматографич. зон, содержащих два и более соединений. Использование в кач-ве высокоселективного детектора масс-спектрометра привело к созданию высокоэффективного аналит. метода – *хромато-масс-спектрометрии*. Для управления хроматографом и обработки полученных данных используют ЭВМ. В частности, спец. интеграторы подсчитывают площади пиков на хроматограммах.

Основные измеряемые величины. В ГХ определяют обычно объем удерживания V_R, т.е. объем газа-носителя, прошедший через хроматографич. колонку за время удерживания t_R, т.е. время, прошедшее с момента ввода пробы до момента выхода газа с макс. концентрацией определяемого в-ва (напр., на хроматограмме А рисунка показано t_R для компонента 4). При этом $V_R = F_c t_R$, где F_c – объемная скорость газа в колонке. Часто определяют также т. наз. исправленный (V'_R) и относит. (α_{ij}) объемы удерживания:

$$V'_R = F_c(t_R - t_м) \simeq F_c t'_R,$$

$$\alpha_{ij} = V'_{R_i}/V'_{R_j},$$

где $t_м$ – время удерживания несорбирующегося компонента; $t'_R = t_R - t_м$; V'_{R_i} и V'_{R_j} – соотв. исправленные объемы удерживания в-в i и j. В зависимости от условий эксперимента и диаметра колонки V'_R может составлять от десятых долей мл до неск. литров.

Для идентификации в-в пользуются относит. объемом удерживания α_{ij} (j-тое в-во – стандартное), а также индексом удерживания Ковача I:

$$I = 100z + 100\frac{\lg(t'_{R_i}/t'_z)}{\lg(t'_{z+1}/t'_z)},$$

где t'_z, t'_{z+1} и t'_{R_i} – исправленные времена удерживания n-алканов с числом углеродных атомов z, $z+1$ и i-того компонента соответственно; $t'_{R_i} = t_{R_i} - t_м$ (t_{R_i} – время удерживания i-того компонента). Надежность идентификации по относит. величинам удерживания возрастает при использовании колонок с разными сорбентами.

Эффективность разделения определяется относит. размыванием (расширением) хроматографич. зоны в-ва при движении его вдоль колонки. Ее характеризуют числом N теоретич. тарелок (т. т.):

$$N = 5{,}545\,(t_R/w_R)^2,$$

где w_R – ширина хроматографич. пика на высоте, соответствующей половине макс. концентрации. Для характеристики колонки широко используют уд. эффективность – число т. т. на 1 м длины колонки (N_L) и высоту (H), эквивалентную одной т. т. (ВЭТТ):

$$N_L = N/L, \quad H = L/N,$$

где L – длина колонки. В зависимости от условий эксперимента N_L обычно составляет 1000–20000 т. т./м. Зависимость ВЭТТ в насадочной колонке от линейной скорости газа-носителя u приближенно описывается ур-нием Ван-Деемтера:

$$H = A + B/u + Cu,$$

где A и B – коэф. вихревой и продольной диффузии соотв., C – коэф. массопередачи.

Количественный хроматографич. анализ основан на том, что при постоянных условиях эксперимента интенсивность сигнала детектора прямо пропорциональна концентрации j-того компонента в подвижной фазе, а площадь (S_j) соответствующего пика на хроматограмме – его кол-ву. Долю j-того компонента в процентах в n-компонентной смеси рассчитывают по ф-ле $P_j = a_j S_j \cdot 100/\sum_i a_i S_i$, где a_i и a_j – поправочные коэф., зависящие от чувствительности детектора к анализируемым в-вам. Чувствительность анализа определяется обычно чувствительностью детектора; предел обнаружения составляет 10^{-3}–10^{-6}% (при массе пробы 1–10 мг), погрешность 0,2–2%.

Влияние температуры и давления на величину удерживания. Вследствие перепада давления по мере продвижения газа по колонке происходит его расширение и увеличение скорости потока. Истинный объем удерживания V_N, рассчитанный с учетом градиента давления по колонке, не зависит от скорости газа-носителя и перепада давления:

$$V_N = jV'_R,$$

где $j = \frac{3}{2}\frac{(p_i/p_0)^2 - 1}{(p_i/p_0)^3 - 1}$ – т. наз. фактор градиента давления; p_i и p_0 – соотв. давление на входе в колонку и на выходе из нее.

Часто рассчитывают уд. объем удерживания V_g по ф-ле:

$$V_g = \frac{V_N}{w_e}\cdot\frac{273{,}15}{T},$$

где w_e – масса неподвижной фазы в колонке; T – абс. т-ра колонки. Величина V_g используется для определения ряда физ.-хим. характеристик в соответствии с ур-нием:

$$V_g = \frac{273{,}15B}{M} \cdot \frac{1}{\gamma^0 p},$$

где R – газовая постоянная, M – мол. масса неподвижной жидкой фазы, p – давление насыщ. паров чистого анализируемого соед., γ^0 – его коэф. активности.

Зависимость V_g от т-ры описывается ур-нием:

$$V_g = A' \exp(\Delta H/RT),$$

где A' – постоянная, ΔH – теплота растворения в-ва в неподвижной жидкой фазе (предполагается, что адсорбционными взаимод. можно пренебречь).

Для разделения смеси соединений, характеризующихся широким интервалом т-р кипения, применяют газовую хроматографию с программированием температуры, когда в процессе хроматографирования в заданные промежутки времени повышают т-ру колонки со скоростью от неск. °С/мин до неск. десятков °С/мин. Это создает дополнит. возможности расширения области применения ГХ (сравни хроматограммы иа рис.). Для улучшения разделения таких смесей используют также программирование скорости газового потока. При давл. 0,1–2,5 МПа роль газа-носителя сводится в осн. к перемещению исследуемых соед. вдоль колонки. Повышение давления приводит к изменению распределения в-в между подвижной и неподвижной фазами; хроматографич. подвижность многих в-в увеличивается. ГХ при давлениях газа 10–50 МПа обладает рядом преимуществ по сравнению с *жидкостной хроматографией*: 1) возможностью целенаправленного изменения объемов удерживаиия разделяемых соед. путем изменения давления в широких пределах; 2) экспрессностью анализа вследствие меиьшей вязкости подвижной фазы и большего значения коэф. диффузии; 3) возможностью использования универсальных высокочувствит. детекторов. Однако сложность аппаратуры и техники работы при повыш. давлении ограничивает широкое распространение этого метода.

Особый интерес представляет хроматографирование с газовой подвижной фазой, находящейся в сверхкритич. состоянии (150–170 °С, давл. до 13,6 МПа). В этих условиях удалось разделить термически нестабильные порфирины. Использование CO_2 и NH_3 в сверхкритич. состоянии позволило разделить соединения с мол. массой до 40000.

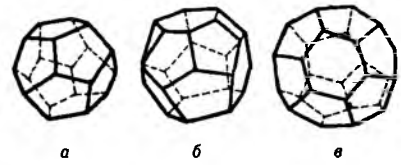
Применение. С помощью ГХ проводят качеств. и количеств. анализ термически стабильных орг. и неорг. соед., давление пара к-рых при т-ре колонки превышает 0,001 мм рт. ст. (0,13 Па). ГХ позволяет определять соед., находящиеся в анализируемых пробах в очень малых концентрациях – 10^{-4}–10^{-8}%. Широко используется ГХ и для определения разл. физ.-хим. характеристик (констант межфазного распределения, коэф. активности, констант скорости и равновесия хим. р-ций, коэф. диффузии и др.).

Лит.: Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М., Газовая хроматография, М., 1962; Гольберт К. А., Вигдергауз М. С., Курс газовой хроматографии, 2 изд., М., 1974; Столяров Б. В., Савинов И. М., Витеиберг А. Г., Руководство к практическим работам по газовой хроматографии, 2 изд., Л., 1978; Газовая хроматография с нендеальными элюентами, М., 1980; «Ж. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева», 1983, т. 28, № 1.

В. Г. Березкин.

ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ, клатраты, в к-рых «гостями» являются молекулы газов или легкокипящих жидкостей (O_2, N_2, Ar, Xe, Br_2, Cl_2, SF_6, H_2S, CH_4, C_3H_8, $CHCl_3$ и др.), а «хозяевами» – молекулы воды, образующие кристаллич. каркас. По внеш. виду напоминают снег или рыхлый лед, но в отличие от них могут существовать при положит. т-рах.

Молекулы газа размещены в полостях кристаллич. решетки из молекул воды и удерживаются в них ван-дер-ваальсовыми силами. Полости имеют вид многогранников (см. рис.). Кристаллич. решетка из молекул воды, характерная для Г. г., если она ие заполнена строго определенным кол-вом молекул газа, термодинамически нестабильна. Г. г. в осн. кристаллизуются в одной из двух сингоний: объемно-центрированной кубической типа CsCl (структура I; a = = 1,2 нм, $z = 46$, пространств. группа $Pm3m$) и гранецентрированиой кубической типа алмаза (структура II; a = = 1,73–1,74 им, $z = 136$, пространств. группа $Fd3m$). В элементарных ячейках имеются полости: в структуре I – 6 больших (днам. 0,59 нм) и 2 малых (0,52 нм), в структуре II – 8 больших (диам. 0,69 нм) и 16 малых (0,48 нм).



а *б* *в*

Общий вид больших и малых полостей в кристаллич. решетках Г. г.: *а* – малая полость структур I и II, *б*, *в* – большие полости структур I и II соответственно.

Гидраты образуются газами, макс. диаметр ($d_{макс}$) молекул к-рых менее 0,69 им. Если $d_{макс}$ больше 0,52 нм, но меньше 0,59 им (Br_2, CH_3SH, COS и др.), заполняются только большие полости кристаллич. решетки I. При полном заполнении всех полостей число молекул воды (n), приходящееся на одну молекулу «гостя», составляет 7,66. Если $d_{макс}$ меньше 0,52 (Ar, CH_4, H_2S и др.), наряду с большими будут заполняться и малые полости; при полном заполнении всех полостей n составляет 5,75. Гидраты с кристаллич. структурой II образуются газами, $d_{макс}$ молекул к-рых меньше 0,69 нм, но больше 0,59 нм (C_3H_8, *изо*-C_4H_{10}, $CHCl_3$ и др.); при этом заполняются большие полости (n = = 17). Если Г. г. образован двумя газами (двойной Г. г.), для одного из к-рых $d_{макс}$ меньше 0,48 нм, а для другого $d_{макс}$ больше 0,59 нм, заполняются и малые, и большие полости ($n = 5{,}67$).

Плотность Г. г. составляет 0,8–1,24 г/см^3, напр. плотность $C_3H_8 \cdot 17H_2O$ – 0,88 г/см^3. Для Г. г. с $n = 6$ величина $\Delta H^0_{обр}$ лежит в пределах от – 58,6 до – 71,1 кДж/моль, с $n \approx 9$ от – 79,5 до – 83,7 кДж/моль, с $n \approx 17$ от – 121,3 до – 133,9 кДж/моль. Г. г. структуры I не имеют критич. т-ры, структуры II имеют. Так, для гидрата C_3H_8 $t_{крит}$ 278,8 К при 552 кПа, $BrClF_2C$ 283,1 К при 169 кПа, CH_3Cl 293,6 К при 496,0 кПа. С увеличением размера молекулы газа или жидкости, образующей гидрат, т-ра диссоциации Г. г. при одном и том же давлении повышается. Так, при давл. 101,3 кПа для гидрата CH_4 эта т-ра 194,4 К, C_2H_6 241,6 К, C_3H_8 261,5 К.

Многие технол. процессы в хим., газовой и нефтехим. пром-сти сопровождаются образованием Г. г., что может приводить, напр., к закупорке трубопроводов и аппаратов и в результате к авариям. Для предотвращения образования Г. г. в газовый поток вводят ингибиторы (р-ры солей, напр. NaCl, $CaCl_2$, спирты, гликоли и др.), к-рые частично связывают воду и увеличивают давление гидратообразования при даиной т-ре или снижают т-ру гидратообразования при данном давлеиии. При добыче прир. газа в кач-ве ингибиторов чаще всего используют метанол или р-р $CaCl_2$, на заводах сиитетич. спирта – метанол или изопропанол, к-рые вводят в дефлегматор ректификац. колонны. Для предотвращения гидратообразования применяют также осушку газов.

Образование Г. г. используют при опреснении морской воды, хранении газов в виде гидратов, разделении многокомпонентных газовых и жидких смесей, при транспорте прир. газа в виде гидратной пульпы, для ликвидации туманов.

Г. г. углеводородов широко распространены в природе, они залегают в разрезах осадочных пород на материках и дне океанов. Запасы прир. газа в виде Г. г., вероятно, значительно превышают запасы газа в своб. состоянии.

Впервые Г. г. (хлора) получил Г. Дэви в 1811.

Лит.: Нестехиометрические соединения, под ред. Л. Манделькорна, пер. с англ., М., 1971, с. 607; Макогон Ю. Ф., Гидраты природных газов, М., 1974; Бык С. Ш., Макогон Ю. Ф., Фомина В. И., Газовые гидраты, М., 1980; Макогон Ю. Ф., Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование, М., 1985.

В. И. Фомина.

ГАЗОВЫЕ КОНДЕНСА́ТЫ, жидкие смеси высококипящих углеводородов разл. строения, выделяемые из прир. газов

Табл. 1.–СОСТАВ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ ОСНОВНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СССР (% по массе)

Месторождение	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	*изо*-C_4H_{10}	*н*-C_4H_{10}	*изо*-C_5H_{12}	*н*-C_5H_{12}	C_6H_{14}	N_2	H_2S + + RSH	CO_2
Вуктыльское (Коми АССР, стабильный Г.к.)	—	0,02	1,26	0,99	2,14	0,56	0,39	94,64	—	—	—
Оренбургское (РСФСР)	6,99	4,96	7,67	2,76	6,54	6,63	6,57	53,18	0,08	4,08	0,54
Жетыбай (Казахская ССР, стабильный Г.к.)	—	0,03	0,03	0,05	0,12	0,72	1,62	97,43	—	—	—
Наипское (Туркменская ССР, нестабильный Г.к.)	5,62	1,61	0,99	0,16	0,22	—	90,68	—	—	—	0,72

Табл. 2.–ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ РЯДА МЕСТОРОЖДЕНИЙ СССР

Месторождение	Плотн., г/см³	Содержание серы, % по массе	Фракционный состав, °С					Выход фракции, % по объему				Групповой состав, % по массе			Выход стабильного конденсата, г/м³
			начало кипения	10%	50%	90%	конец кипения	до 100°С	до 150°С	до 200°С	до 300°С	ароматич. углеводороды	нафтены	парафины	
Вуктыльское	0,750	0,037	47	68	141	303	344	30	52	70	90	15	25	60	352,7
Оренбургское	0,715	1,18	25	43	95	190	197	58	82	—	—	46	25	29	76,3
Зап. Сибирь															
Уреигойское	0,746	0,01	30	—	—	—	295	40	51	73	—	1–10	20–60	25–60	264,0
Пятляткинское	0,750	0,01	47	—	—	—	293	31	58	71	—	11	60	29	111,0
Украинская ССР															
Крестищенское	—	—	68	103	188	320	360	—	—	—	—	—	—	—	76,0
Шебелинское	—	—	44	81	128	245	289	—	—	—	—	15	34	51	12,0
Ср. Азия															
Наипское	0,802	0,058	48	98	152	282	307	11	49	72	92	—	—	—	24,0
Шатлыкское	0,780	0,02	103	131	207	290	322	—	19	48	92	—	—	—	21,0
Ачакское	0,745	Нет	59	104	156	230	286	9	48	78	—	20–24	50–52	26–28	22,0
Газлинское	0,773	0,03	56	94	132	202	234	11	—	80	95	20–23	28–30	49–50	17,0

при их добыче на т. наз. газоконденсатных месторождениях. В пластовых условиях при сочетании высоких давлений (10–60 МПа) и т-р в парообразном состоянии находятся нек-рые бензино-керосиновые фракции, реже – более высокомол. жидкие компоненты нефти. При разработке месторождений давление снижается до 4–8 МПа, и из газа выделяется сырой (иестабильный) конденсат, содержащий в отличие от стабильного наряду с углеводородами C_5 и выше растворенные газы метан-бутановой фракции (табл. 1). При уменьшении давления по мере расходования газа Г. к. выделяется в геол. пласте и, следовательно, пропадает для потребителя. Поэтому при эксплуатации месторождений с большим содержаиием Г. к. из добытого на пов-сть земли газа выделяют углеводороды C_3 и выше, а фракцию C_1—C_2 для поддержания давления в пласте закачивают обратно.

Содержание жидких компонентов в 1 м³ газа для разл. месторождений колеблется от 10 до 700 см³. Др. характеристики конденсатов нек-рых месторождений СССР приведены в табл. 2.

Г. к. выделяют из газов методом низкотемпературиой конденсации (сепарации) с применением холода, получаемого при дросселировании или детандировании либо на спец. холодильных установках (см. *Холодильные процессы*). Для более глубокого извлечения Г. к. используют те же методы (низкотемпературные конденсацию, абсорбцию и ректификацию), что и для переработки нефтяных и прир. газов (см. *Газы природные горючие*).

Нестабильный Г. к. доставляется потребителю по конденсатопроводам под собств. давлением, а стабильный Г. к.–по трубопроводам или наливным транспортом. На газо- или нефтеперерабатывающих заводах Г. к. разделяют на фракции, применяемые при произ-ве топлив и как сырье для нефтехим. синтеза.

Бензины, полученные из Г. к., обычно имеют низкую детонац. стойкость. Для ее повышения используют антидетонаторы. Выход фракций Г. к., применяемых в качестве дизельного топлива, колеблется от 9% (Пунгииское месторождение) до 26% (Вуктыльское месторождение); эти фракции для большинства конденсатов характеризуются сравнительно высокими т-рами помутнения и застывания и могут использоваться как топливо только в летний период. Для получения зимнего дизельного топлива необходима их депарафинизация.

Лит.: Клименко А. П., Сжиженные углеводородные газы, М., 1974; Худяков О. Ф., Хлебалкин В. А., «Газовая промышленность», 1979, № 11, с. 8–10, Берлин М. А., Гореченков В. Г., Волков Н. П., Переработка нефтяных и природных газов, М., 1981. *М. А. Берлин, Г. М. Карпенко.*

ГАЗОВЫЙ АНАЛИЗ, качеств. обнаружение и количеств. определение компонентов газовых смесей. Проводится как с помощью автоматич. *газоанализаторов*, так и по лаб. методикам. Как *правило*, методы Г. а. основаны на измерении физ. параметров (св-в) среды (электрич. проводимости, магн. восприимчивости, теплопроводности, оптич. плотности, коэф. рассеяния и др.), значеиия к-рых зависят от концентраций определяемых компонентов. В избирательных методах измеряемое св-во зависит преим. от содержания определяемого компонента. Неизбирательные методы основаны на измерении интегральных св-в пробы (напр., плотности, теплопроводности), к-рые зависят от относит. содержания всех ее компонентов. Последние методы применяют для анализа бинарных и псевдобинарных газовых смесей, в к-рых варьируется содержание только определяемого компонента, а соотношение концентраций остальных компонентов не изменяется.

Выбор методов Г. а., обеспечивающих избирательное определение интересующего компонента непосредственно по измереиию физ. параметров анализируемого газа, весьма ограиичен. В большинстве случаев избирательиость достигается предварит. обработкой пробы, напр. фракционированием, концентрированием, конверсией; в частиости, применяют мембранные методы, к-рые служат для выделения определяемой примеси из анализируемого газа, удаления макрокомпонентов при концентрировании, разбавления пробы газом-носителем в заданное число раз.

Основные методы. По характеру измеряемого физ. параметра методы Г. а. можио разделить на механические, акустические, тепловые, магнитные, оптические, ионизационные, масс-спектрометрические, электрохимические, полупроводниковые.

К механическим методам относят пневматические, среди к-рых различают аэростатический и аэродинамический. В первом измеряют плотность газовой смеси, во

втором – зависящие от плотности и вязкости параметры таких процессов, как дросселирование газовых потоков, взаимод. струй, вихреобразование и т. д. Эти методы применяют для анализа бинарных и псевдобинарных смесей, напр. для определения H_2 в воздухе, H_2 в этилене, CO_2 в инертных газах, Cl_2 в H_2 и т. д. Миним. определяемые концентрации (МОК) от 10^{-2} до 10^{-1} мол. %.

К мех. методам относится также волюмоманометрический, основанный на измерении объема или давления газовой пробы после хим. воздействия на нее, к-рое может заключаться, напр., в последовательном поглощении компонентов анализируемого газа подходящими реактивами в поглотительных сосудах. МОК от 10^{-3} до 10^{-2} мол. %.

Акустич. методы основаны на измерении поглощения или скорости распространения звуковых и ультразвуковых волн в газовой смеси. Методы не избирательны и применяются, в частности, для определения CH_4, O_2, H_2 в биинарных и псевдобинариых смесях. МОК от 10^{-3} до 10^{-1} мол. %.

Тепловые методы основаны на измерении теплопроводности газовой смеси (термокондуктометрич. метод) или теплового эффекта р-ции с участием определяемого компонента (термохим. метод). Термокондуктометрич. методом находят содержание, напр., He, CO_2, H_2, CH_4, Cl_2 в биинарных и псевдобинарных смесях (МОК от 10^{-2} до 10^{-1} мол. %). Термохим. метод используют для избирательного определения CO, CH_4, O_2, H_2, контроля в воздухе взрывоопасных и пожароопасных примесей (смесей газообразных углеводородов, паров бензина и т. д.). При определении CH_4, напр., его сжигают в присут. катализатора (Pt и Pd на активном Al_2O_3); кол-во выделившегося тепла, пропорциональное концентрации CH_4, с помощью терморезисторов преобразуют в электрич. сигнал, к-рый регистрируют. МОК от 10^{-3} до 10^{-2} мол. %.

В магнитных методах измеряют физ. характеристики газа, обусловленные магн. св-вами определяемого компонента в магн. поле. С их помощью контролируют содержание O_2, отличающегося аномально большой парамагн. восприимчивостью. Наиб. распространен термомаги. метод, основанный на зависимости парамагн. восприимчивости O_2 от его концентрации при действии маги. поля в условиях температурного градиента. МОК от 10^{-2} до 10^{-1} мол. %.

В оптич. методах измеряют оптич. плотность (абсорбц. методы), интенсивность излучения (эмиссионные методы), коэф. преломления (рефрактометрический) и нек-рые др. оптические св-ва.

Абсорбц. методы, основанные на измерении селективного поглощения ИК-, УФ- или видимого излучения контролируемым компонентом, применяют, напр., для избирательного определения NO_2, карбонилов иек-рых металлов, O_3, H_2S, SO_2, CS_2, формальдегида, фосгена, Cl_2, CCl_4, а также паров Hg, Na, Pb и др. элементов. МОК от 10^{-5} до 10^{-2} мол. %. Широко используется оптико-акустич. метод, основанный на пульсации давления газа в лучеприемнике при поглощении прерывистого потока излучения, прошедшего через анализируемый газ. Метод позволяет определять CO, CO_2, CH_4, NH_3, SO_2, ряд орг. соединиений. МОК от 10^{-3} до 10^{-2} мол. %. Источники излучения в абсорбц. методах – лампы накаливанния, ртутные, водородные, ртутно-кадмиевые, кадмиевые, нихромовые спирали. Применяют также лазеры: имеются варианты лазерного оптико-акустич. метода, лазерного внутрирезонаторного спектрально-абсорбц. метода и др. Использование лазеров позволило в ряде случаев повысить селективность абсорбц. методов, снизить МОК от 10^{-7}–10^{-6} мол. %.

По фотоколориметрич. оптич. методу предварительно проводят цветную р-цию контролируемого компонента с подходящим реагентом в газовой фазе, в индикаторном р-ре или на пов-сти твердого носителя (в виде ленты, таблетки, порошка) и измеряют интенсивность окраски продуктов р-ции. Напр., O_3, NO_2 и Cl_2 определяют по р-ции с KI в водном р-ре с образованием свободного I_2, к-рый в присут. крахмала окрашивает р-р в синий цвет. Для определения H_2S индикаторную ленту пропитывают р-ром $Pb(OOCCH_3)_2$. При соприкосновении анализируемого газа с лентой на ее пов-сти образуется темный осадок PbS, что изменяет интенсивность отражеиного света. Метод применяют также для избирательного определения оксидов азота, CO, CS_2, NH_3, ацетилена, фосгена, формальдегида и др. МОК от 10^{-6} до 10^{-3} мол. %.

В эмиссионных оптич. методах измеряют интенсивность излучения определяемых компонентов. Излучение можно возбудить электрич. разрядом (МОК от 10^{-4} до 10^{-1} мол. %), пламенем, светом от др. источников (при использовании лазера МОК достигает 10^{-7}–10^{-6} мол. %). Эти методы применяют для количеств. определения мн. элементов и соединений.

В хемилюминесцентном методе измеряют интенсивность люминесценции, сопровождающей нек-рые хим. р-ции в газах. Метод применяют, в частности, для определения O_3 и оксидов азота. Напр., определение NO осиовано на его окислении озоном. МОК от 10^{-6} до 10^{-4} мол. %.

Оптич. методы, основанные на рассеянии (рэлеевском, комбинационном) света, получили развитие благодаря лазерной технике. Они применяются, в частности, при дистанционном коитроле чистоты атмосферы (т. наз. лидариые методы) для определения гл. обр. вредных примесей – орг. соед., оксидов азота, серы, углерода и т. д. МОК от 10^{-6} до 10^{-1} мол. %.

Рефрактометрич. метод используется для определения CO_2, CH_4, ацетилена, SO_2 и др. в бинарных и псевдобиинарных смесях. МОК ок. 10^{-2} мол. %. Интерферометрич. оптич. метод основан на измерении смещения интерференционных полос в результате изменения оптич. плотности газовой смеси при изменении концентрации определяемого компонента. Применяется, напр., для определения CO_2 и CH_4 в воздухе. МОК ок. 10^{-2} мол. %.

Ионизационные методы основаны на измерении электрич. проводимости ионизованных газовых смесей. Ионизацию осуществляют радиоактивным излучением, электрич. разрядом, пламенем, УФ-излучением, на нагретой каталитически активной пов-сти. Напр., метод, основанный на измерении разницы сечений (вероятностей) ионизации газов радиоактивным излучением, используют для анализа таких бинарных смесей, как H_2—N_2, N_2—CO_2, а также иекрых углеводородов (МОК ок. 10^{-2} мол. %). Метод, основанный на ионизации орг. соед. в водородном пламени, применяют для определения орг. примесей в бинарных газовых смесях и воздухе (МОК ок. 10^{-5} мол. %). Метод, в к-ром определяемый компонент предварительно переводят в аэрозоль, используют для измерения содержания в воздухе примесей NH_3, HCl, HF, NO_2, аминов, паров HNO_3, карбонилов Ni и Co и др. МОК, как правило, от 10^{-5} до 10^{-4} мол. %.

Масс-спектрометрич. методы, основанные на измерении масс ионизованных компонентов анализируемого газа (см. *Масс-спектрометрия*), применяют для определения иертных газов, O_2, H_2, оксидов углерода, азота и серы, а также неорг., орг. и металлоорг. летучих соединений. МОК от 10^{-5} до 10^{-3} мол. %.

В электрохим. методах измеряют параметры системы, состоящей из жидкого или твердого электролита, электродов и определяемого компонента газовой смеси или продуктов его р-ции с электролитом. Так, потенциометрич. метод основан на зависимости потенциала индикаторного электрода от концентрации иона, полученного при растворении определяемого компонента в р-ре; амперометрический – на зависимости между током и кол-вом определяемого компонента, прореагировавшего иа индикаторном электроде; кондуктометрический – на измерении электропроводности р-ров при поглощении ими определяемого компонента газовой смеси. Электрохим. методами измеряют содержание примесей SO_2, O_2, H_2S, Cl_2, NH_3, O_3, NO_2 и др. МОК от 10^{-6} до 10^{-4} мол. %.

В полупроводниковых методах измеряют сопротивление полупроводника (пленки или монокристалла), взаимодействующего с определяемым компонентом газовой смеси. Взаимод. может состоять, напр., в хемосорбции газов пов-стью. Методы применяют для измерения содержания H_2, метана, пропана, O_2, оксидов углерода и азота, галогенсодержащих соединений и др. МОК от 10^{-5} до 10^{-3} мол. %.

Среди методов Г. а. иногда выделяют т. наз. комбинированные. К ним относятся методы, отличающиеся способом предварит. преобразования пробы (хроматография, изотопное разбавление), к-рый может сочетаться с измерением разл. физ. параметров, а также многопараметрич. вычислительный метод.

В хроматографич. методах Г. а. разделение анализируемой смеси происходит при ее движении вдоль слоя сорбента. Наиб. часто применяют проявительный вариант, в к-ром исследуемый газ переносится через слой сорбента потоком газа-носителя, сорбирующегося хуже любого из компонентов анализируемой газовой смеси. Для измерения концентрации разделенных компонентов в газе-носителей применяют разл. *детекторы хроматографические*. Хроматографич. методы обеспечивают анализ широкого круга орг. и неорг. компонентов с МОК 10^{-4}–10^{-2} мол. %. Сочетание хроматографич. разделения с предварит. концентрированием (криогенной адсорбцией, диффузией и др.) определяемых компонентов позволяет снизить значения МОК до 10^{-7}–10^{-6} мол. %.

В методе изотопного разбавления в анализируемую пробу вводят радиоактивные или, чаще, стабильные изотопы определяемого компонента и затем выделяют его из пробы вместе с добавкой. В случае радиоактивного изотопа концентрацию компонента рассчитывают по уд. радиоактивности выделенного компонента, в случае стабильных изотопов – по результатам масс-спектрометрич. или спектрального анализа его изотопного состава. Применяется также метод, основанный на р-ции между определяемым компонентом и радиоактивным реагентом. Образовавшееся соед. выделяют, измеряют его уд. активность, по значению к-рой находят концентрацию определяемого компонента. Методами изотопного разбавления измеряют содержание примесей O_2, N_2, H_2, оксидов углерода и азота, CH_4, Cl_2 и др. МОК от 10^{-7} до 10^{-4} мол. %.

Многопараметрич. вычислительный метод основан на совместном измерении ряда физ. параметров смеси известного качеств. состава и на решении с помощью ЭВМ системы ур-ний, описывающих взаимосвязь измеряемых параметров с концентрациями определяемых компонентов. Одновременно можно измерять, напр., оптич. плотность среды при разл. длинах волн, эффективность ионизации газов и паров на каталитически активных пов-стях с разными т-рами нагрева и т. д.

Учет закономерностей образования молекулярных структур и применение спец. датчиков, обладающих, напр., избирательностью к разл. функц. группам, позволяет создать универсальную систему анализа, обеспечивающую идентификацию и количеств. определение компонентов сложных смесей. В основе такой системы должна быть совокупность сведений об определяемых компонентах: о характерных функц. группах, атомном составе, мол. массе, дипольном моменте молекул, электронодонорных и электроноакцепторных св-вах, индексах хроматографич. удерживания и т. д. Методология универсальной системы предполагает также набор устройств для хроматографич. или иного разделения пробы. При этом в каждом из этих устройств разделение должно происходить преим. на основе одного общего функционального или структурного признака (напр., т-ры кипения, способности к образованию водородных связей).

Метрологическое обеспечение. Достоверность газоаналит. измерений гарантируется комплексом методов и ср-в метрологич. обеспечения. Неполнота сведений о зависимостях между значением физ. параметра среды и концентрацией определяемого компонента, влияние остальных компонентов среды и условий измерения приводят к погрешности анализа. Поэтому в каждом конкретном случае необходимо предварительное метрологич. исследование с целью аттестации методик или нормирования метрологич. характеристик газоанализаторов.

Одна из задач метрологич. исследования – выявление погрешности, возникающей вследствие неполного соответствия между реальной анализируемой смесью и ее моделью, используемой при разработке методик и создании газоанализаторов.

В ходе метрологич. исследований используют аттестованные газовые смеси и образцовые ср-ва измерения. Выбор метода аттестации зависит от концентрации и св-в определяемого и сопутствующих компонентов. Аттестацию газовых смесей выполняют, напр., по методикам, предусматривающим измерение расхода, давления и объема смешиваемых чистых газов, определение отношения масс компонентов смеси (с помощью аналит. газовых весов), установления их точек замерзания и т. д. Используют также предварительно аттестованные с большей точностью методики хим. анализа. В тех случаях, когда аттестовать смеси с высокой точностью по результатам косвенных измерений их св-в практически невозможно, применяют стандартные образцы газовых смесей. При этом для аттестации синтезиров. газовых смесей в кач-ве стандартных образцов на высшем уровне точности пользуются результатами экспериментов, проведенных в неск. лабораториях.

Лит.: Коллеров Д. К., Метрологические основы газоаналитических измерений, М., 1967; Тхоржевский В. П., Автоматический анализ химического состава газов, М., 1969; Гурбов Л. А. [и др.], «Ж. аналит. химии», 1982, т. 37, в. 6, с. 1104–21; Аналитическая лазерная спектроскопия, пер. с англ., М., 1982.

А. М. Дробиз, В. М. Немец, А. А. Соловьев.

ГАЗОДУ́ВКИ, см. *Компрессорные машины.*

ГАЗО-ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРА́ФИЯ (ГЖХ, газожидко-твердофазная хроматография), вид хроматографии, в к-рой подвижной фазой служит газ, а неподвижной – жидкость, нанесенная тонким слоем ($\leqslant 100$ нм) на твердый носитель; вариант *газовой хроматографии*. Неподвижная жидкая фаза (НЖФ) должна быть термически стабильной, химически устойчивой, иметь небольшую вязкость. В кач-ве НЖФ используют β,β′-дигидроксидипропионитрил, диглицерол, сквалан, три-*п*-крезилфосфат, эвтектич. смеси, напр. $NaNO_2$ (18,2%) + KNO_3 (54,5%) + $LiNO_3$ (27,3%), и др. Особую селективность проявляют комплексообразующие НЖФ, напр. р-р соли Ag(I) в этилегликоле, к-рый позволяет разделять непредельные соединения, в т. ч. их *цис*- и *транс*-изомеры. Термически стойки и селективны полиэтиленгликоли (устойчивы до 225 °С), полиметилцианоэтилсилоксаны (до 275 °С), апиезон *L* – смесь углеводородов разветвленного строения (до 300 °С), полидиметилсилоксан (до 350 °С), полиметилфенилсилоксан (до 375 °С), полиметилкарборансилоксаны (до 400 °С).

Слой жидкости на твердом носителе служит для улучшения массообмена разделяемых соед. между подвижной и неподвижной фазами. В кач-ве носителей используют специально обработанные для снижения адсорбц. активности диатомиты (цветохромы, динахромы, хромосорбы), материалы на основе политетрафторэтилена (полихромы), неорг. соли (хлориды, сульфаты) и др. Удельная пов-сть носителей составляет 0,1–1,5 $м^2/г$. При проведении ГЖХ в капиллярной колонке роль твердого носителя выполняют внутр. стенки капилляра.

Удерживание разделяемых соед. обусловлено их растворением в НЖФ и адсорбцией на границах НЖФ с твердым носителем и газом-носителем. В ГЖХ измеряют истинный объем удерживания V_N:

$$V_N = K_l v_l + K_{gl} S_l + K_l K_s S_s,$$

где K_l, K_{gl} и K_s – константы распределения исследуемого соед. в системах соотв. жидкость – газ, пов-сть жидкости – газ и пов-сть твердого носителя – жидкость, v_l – объем НЖФ, S_l и S_s – площадь пов-сти соотв. НЖФ и твердого носителя. Разработаны методы, позволяющие количественно

определить вклад в величину V_N всех оси. видов взаимодействия в-ва с НЖФ и, следовательно, вклад адсорбции в-ва на межфазных границах, к-рый может составлять от 0,01 до 90%, а также вклад растворения в-ва в НЖФ.

Хроматографич. зоны идентифицируют при сопоставлении величин удерживания компонента анализируемой смеси и эталона, причем используют совокупность данных по удержанию соед. на колонках с разл. по природе НЖФ. Идентификацию часто проводят по относит. величинам удерживания, т. к. они определяются с существенно большей точностью, чем абсолютные (погрешность меньше в 2 и более раз). Наиб. широко используют индексы удерживания Ковача I, шкала к-рых построена на основе характеристик удерживания нормальных алканов; при увеличении числа атомов углерода в молекуле *н*-алкана на единицу I увеличивается на 100:

$$I = 100z + 100\,\frac{\lg(V_{N(i)}/V_{N(z)})}{\lg(V_{N(z+1)}/V_{N(z)})},$$

где z – число атомов углерода в *н*-алкане, к-рый элюируется перед i-тым в-вом; $(z+1)$ – число атомов углерода в *н*-алкане, элюируемом после i-того в-ва; $V_{N(i)}$, $V_{N(z)}$ и $V_{N(z+1)}$ – исправленные объемы удерживания соотв. i-того в-ва и двух *н*-алканов с z и $(z+1)$ атомами углерода. Величина I для данного соед. существенно завнсит от типа используемого сорбента. Напр., индексы удержнвания этилформиата для разл. силоксановых НЖФ составляют 487, 605 и 766.

Адсорбция исследуемых соед. на межфазных границах приводит к тому, что относит. объем удерживания в общем случае определяется не только отношением констант распределения данного и стандартного соед., но и адсорбц. свами пов-стей раздела НЖФ – твердый носитель и газ – жидкость, т. е. α_{ij} и I не являются хроматографич. константами в-ва. Хроматографич. константой i-того соединення служит инвариантный (предельный) индекс удерживания I_{0i}, учитывающий взаимод. данного соед. только с НЖФ:

$$I_{0i} = 100z + 100\,\frac{\lg(K_{l(i)}/K_{l(z)})}{\lg(K_{l(z+1)}/K_{l(z)})},$$

где $K_{l(i)}$, $K_{l(z)}$ и $K_{l(z+1)}$ – коэф. распределения в системе НЖФ – газ соотв. i-того в-ва и двух стандартных соед., молекулы к-рых содержат z и $(z+1)$ атомов углерода, причем $K_{l(z)} \leqslant K_{l(i)} < K_{l(z+1)}$. Для определения I_{0i} измеряют значения I для данного i-того соединения ($I_{(i)}$) на неск. колонках, отличающихся содержанием НЖФ.

При продвижении хроматографич. зоны в потоке газа-носителя происходит одновременно ее расширение (размывание), гл. обр. вследствие вихревой и продольной диффузии, а также конечной скорости межфазной массопередачи. При малых скоростях газа осн. причина размывания – обычно продольная диффузия, при больших – конечная скорость массопередачи.

Эффективность колонки, характеризуемая высотой (H), эквивалентной теоретич. тарелке (ВЭТТ), описывается уравнием Ван-Деемтера:

$$H = 2\lambda d_p + \frac{2\gamma D_g}{u} + \frac{8}{\pi^2}\,\frac{k}{(1+k)^2}\,\frac{d_l^2}{D_l}\,u,$$

где λ, γ – постоянные; d_p – диаметр частиц сорбента; D_g – коэф. диффузии в-ва в газовой фазе; u – линейная скорость газа-носителя в колонке; $k = V_N/V_м$ – коэф. емкости, или коэф. извлечения; $V_м$ – объем удерживания несорбируемого компонента (мертвый объем колонки); d_l – эффективная толщина пленки НЖФ; D_l – коэф. диффузии в-ва в жидкой фазе. Использование ур-ния Ван-Деемтера позволяет оптимизировать условия хроматографич. разделения.

ГЖХ применяют для разделения и анализа соед., к-рые могут быть переведены в парообразное состояние без разложения, а также для определения таких физ.-хим. характеристик в-ва, как константа распределения, константа комплексообразования, теплота растворения, коэф. активности и др. ГЖХ используется также для исследования кинетики жидкофазных р-ций, протекающих в хроматографич. колонке между летучим реагентом и нелетучим в-вом, растворенным в жидкой фазе.

Преимущества ГЖХ по сравнеиию с *газоадсорбционной хроматографией*: возможность простого изменения разделительной способности сорбента путем направленного подбора оптимальной НЖФ, получение симметричных зон разделяемых соед. и лучшая воспроизводимость св-в сорбента.

ГЖХ была предложена А. Мартином и Р. Сингом в 1941 и реализована А. Джеймсом и А. Мартином в 1952.

Лит.: Ногаре С. Д., Джувет Р. С., Газо-жидкостная хроматография, пер с англ., Л., 1966; Березкин В. Г., Пахомов В. П., Сакодынский К. И., Твердые носители в газовой хроматографии, М., 1975; Супина В., Насадочные колонки в газовой хроматографии, пер. с англ., М., 1977; Газовая хроматография в нефтехимии, М., 1975; Березкин В. Г., Газо-жидко-твердофазная хроматография, М., 1986. См. также лит. при ст. *Газовая хроматография*.

В. Г. Березкин.

ГАЗО́ЙЛЬ, смесь углеводородов разл. строения, преим. C_{12}—C_{35}, и примесей (гл. обр. серо-, азот- и кислородсодержащих) с пределами выкипания 200–500 °С и мол. м. 150–500. Производят дистилляцией нефти или продуктов ее переработки. При прямой перегонке нефти в условиях атм. давления получают атм. Г. (фракция с пределами выкипания 270–360 °С), при давл. 10–15 кПа – вакуумный Г. (350–500 °С). В зависимости от природы нефти углеводородный состав Г. изменяется в широких пределах (содержание парафино-нафтеновых углеводородов 20–70%, остальное – ароматич. углеводороды и примеси, содержащие гетероатомы). Атм. Г. – компонент дизельного топлива (до 20%) или сырье для каталитич. крекинга.

При гидрокрекинге и каталитич. крекинге вакуумного Г., а также при термич. крекинге и коксовании нефтяных остатков (напр., мазута или гудрона) получают фракции с пределами выкипания 200–360 °С (т. наз. легкий Г.) и 360–500 °С (т. наз. тяжелый Г.). Легкий Г. подвергают сиачала облагораживанию, что позволяет значительно снизить содержание примесей гетероатомных соед. (напр., S с 0,7–1,3 до 0,2–0,5%), и используют как добавку к дизельному топливу (до 30%). Тяжелый Г. – маловязкий компонент котельного топлива (до 20%).

Лит.: Смидович Е. В., Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов, 3 изд., М., 1980 (Технология переработки нефти и газа, ч. 2); Рудин М. Г., Драбкин А. Е., Краткий справочник нефтепереработчика, Л., 1980; Эрих В. Н., Расина М. Г., Рудин М. Г., Химия и технология нефти и газа, 3 изд., Л., 1985.

В. М. Курганов.

ГАЗОПРОНИЦА́ЕМОСТЬ, св-во материалов пропускать воздух и др. газы при наличии перепада давления. Зависит от типа материала, его хим. природы и структурных характеристик, а также от природы газа и т-ры. Г. присуща в большей или меньшей степени всем материалам. Коэф. Г. выражается кол-вом газа, прошедшего при нормальных условиях в единицу времени и перепаде давления, равном единице, через единицу пов-сти материала единичной толщины.

Г. пористых керамич. материалов зависит от величины и формы пор, а также от характера их расположения. При одинаковом значении открытой *пористости* Г. пропорциональна квадрату среднего диаметра пор. Открытые поры, ответственные за пропускание газа, наз. проницаемыми. Обычно определяют объемную Г. При малых перепадах давления объем газа, прошедшего через образец материала при стационарном потоке, определяют по ур-нию:

$$Q = K\,\frac{s}{h}\cdot\frac{t}{\eta}\,\Delta p,$$

где K – коэф. газопроницаемости, h и s – соотв. толщина и площадь изделия, η – динамич. вязкость газа, t – время, Δp – разность давлений газа по обе стороны образца материала. Определение Г. имеет большое значение, особенно для изделий строит. керамики и керамич. фильтров.

Г. присуща также беспористым материалам, в частности полимерам, металлам и стеклам. Наиб. высокой Г. обла-

дают каучукоподобные полимеры, а из иих – кремнийорг. каучуки, пониженной – орг. стекла, кристаллич. и структуриров. полимеры. Коэф. Г. полимеров увеличивается с повышением гибкости макромолекул и уменьшением межмол. взаимодействия, а также при введении в линейные полимеры пластификаторов. Г. сетчатых полимеров уменьшается с увеличением числа поперечных хим. связей между макромолекулами (т. е. степени сшивания). При определении Q полимерных материалов не учитывают динамич. вязкость газа:

$$Q = K \cdot \frac{s}{h} \Delta pt$$

Г. – одна из важных характеристик изделий из полимерных материалов, напр. шин, прокладок, надувных конструкций, разделит. мембран, одежды, обуви, упаковок и др. С Г. связаны защитные св-ва полимерных покрытий, скорость окисления полимеров, обмен в-в в живых организмах.

Для металлов в большей степени характерна водородопроницаемость, к-рая зависит от типа кристаллич. решетки, парциального давления газа и т-ры. Большой водородопроницаемостью характеризуются Pd и его сплавы; их используют для получения сверхчистого H_2. Стекло в условиях глубокого вакуума становится проницаемым для H_2 и He.

Г. определяют след. методами: манометрическим – регистрируются показания манометра, соединенного с разреженным объемом, куда поступает газ, прошедший через образец; объемометрическим – замеряется объем газа, прошедшего через образец за определ. время, при постоянном его давлении с противоположной стороны; измерением скорости изменения концентрации газа с той или другой стороны образца, для чего м. б. использованы хроматографич., масс-спектрометрич., хим. и др. методы. В СССР методы определения Г. полимеров не стандартизованы. Для оценки Г. керамич. изделий рекомендован объемометрич. метод.

Лит.: Рейтлингер С. А., Проницаемость полимерных материалов, М., 1974; Лукин Е. С., Андрианов Н. Т., Технический анализ и контроль производства керамики, М., 1975; Ван Кревелен Д. В., Свойства и химическое строение полимеров, пер. с англ., М., 1976. *Е. С. Лукин, Н. Н. Павлов.*

ГАЗОТУРБИННЫЕ МАСЛА, нефтяные и синтетич. масла, предназначенные для смазывания узлов трения газотурбинных двигателей. Вследствие многократиой циркуляции (100–120 $ч^{-1}$) при 150–280 °С в замкнутой системе сравнительно небольшого объема (10–80 л) Г. м. должны иметь повыш. термоокислит. стабильность (см. табл.), что достигается введением антиокислит. присадок (0,5–1,0%). Для предохранения подшипников качения и шестеренчатых передач от износа и предотвращения заедания в условиях высокнх нагрузок (2000–3000 МПа) к Г. м. добавляют противоизносные присадки (1,5–5,0%), для предупреждения коррозии цветных металлов – антикоррозионные (0,005–0,01%). Легкость запуска двигателей при низких т-рах обеспечивается применением Г. м. с вязкостью 2000–12000 $мм^2/с$ при – 40 °С. За рубежом для смазки двигателей используют, как правило, масла примерно того же состава, что и в СССР, только с неск. иным набором присадок. Исключение – зарубежные Г. м. на основе полифениловых эфиров, применяемые в т. наз. теплонапряженных двигателях; перед их запуском масла разбавляют с целью снижения вязкости легколетучими р-рителями (напр., трихлорэтиленом).

ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЗОТУРБИННЫХ МАСЕЛ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СССР

Область применения	Кинематич. вязкость, $мм^2/с$		Т. всп., °С	Т. заст., °С	Термоокислит. стабильность (250°С), мин	Рабочий температурный диапазон, °С
	100°С	– 40°С				
Нефтяные масла						
Для самолетов и наземной техники маловязкие	2,7–3,0	4000–5000	150	– 55	10–35	От – 35 до 150
высоковязкие	7,5	9500	150	– 53	15	От – 35 до 150
Для судовой техники	2,5	5000	135	– 45	—	От – 35 до 140
Синтетич. масла						
Для самолетов и наземной техники на основе эфиров себациновой к-ты	3,2	2000	204	– 60	45	От – 40 до 175
на основе изопарафинов (мол. м. 250–420)	3,0	2000	190	– 50	25	От – 40 до 200
на основе фторсиликонов	8,5	800	250	– 60	140	От – 50 до 280
Для вертолетов (на основе производных пентаэритрита и жирных к-т C_5–C_9)	5,0	12000	235	– 60	80	От – 35 до 175

Главное эксплуатац. требование к Г. т. – миним. коррозия металлич. деталей газовых турбин и камер сгорания двигателей. Коррозионная активность Г. т. обусловлена наличием в них примесей V, Na и S. Для предотвращения вредного воздействия Г. т. в них добавляют в кол-вах 0,01–0,05% по массе присадки (нафтенаты Zn, сульфонаты Ca и Mg, гидразин, полипропиленгликоль и др.), к-рые образуют с примесями соед., дающие относительно инертные продукты сгорания. Применяют также комплексные присадки. Так, для снижения коррозии под действием V эффективна присадка, содержащая 45% $Mg(OH)_2$, 8,5% $MnSO_4$, 6% алкилсульфоната Mg, 37,5% мииср. масла и 3% SiO_2.

Лит.: Сабанна З. А., Гуреев А. А., Присадки к моторным топливам, М., 1977; Черножуков Н. И., Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов, 6 изд., М., 1978; (Технология переработки нефти и газа, ч. 3). Товарные нефтепродукты, свойства и применение. Справочник, под ред. В. М. Школьникова, 2 изд., М., 1978. *В. Г. Спиркин.*

ГАЗОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, способ проведения полимеризации, при к-ром мономер находится в газовой фазе, а продукт р-ции образует твердую дисперсную или жидкую фазу. Скорость Г. п. зависит от скорости диффузии мономера из газовой фазы в зону р-ции и к активным центрам роста цепи в конденсиров. фазе; от р-римости и сорбции мономера полимерной фазой; от уд. пов-сти частиц катализатора, нанесенных на твердый сорбент при гетерог. полимеризации. В зависимости от способа инициирования рост цепей может происходить в газовой фазе с послед. агрегацией образовавшихся макромолекул или в частицах полимера. Для мн. систем найдено отрицат. значение эффективной энергии активации полимеризации, что обусловлено уменьшением концентрации мономера, адсорбированного полимерными частицами или растворенного в них, с повышением т-ры. Отсутствие р-рителя приводит к снижению роли передачи цепи и росту средней мол. массы полимера. Теплообмен в Г. п. определяется теплопередачей от твердых частиц полимера к газу и зависит от отношения пов-сти частиц к их объему.

Ранее из-за сложности регулирования теплоотвода распространение в мировой практике получила только Г. п.

этилена при высоком давлении (100–300 МПа), протекающая по свободнорадикальному механизму (инициаторы – O_2, пероксиды). В этом процессе плотность газообразного мономера в критич. точке приближается к плотности жидкой фазы (0,5 г/см^3), и реакц. масса представляет собой р-р полимера в мономере. Впоследствии быстрое развитие получила Г. п. в псевдоожиженном слое на высокоэффективном металлоорг. катализаторе, нанесенном на твердый тонкодисперсный носитель (напр., силикагель). В реактор непрерывно или периодически вводят катализатор и газообразный мономер под давл. 1–3 МПа, создающий псевдоожиженный слой частиц катализатора. В результате полимеризации мономера частицы катализатора укрупняются, оседают и периодически удаляются из реактора. Мономер циркулирует в системе реактор – выносной холодильник – компрессор, обеспечивая тем самым отвод тепла р-ции. Степень превращ. мономера за один проход 1–3%, поэтому объем реактора велик и при производительности 70–100 тыс. т/год составляет до 600 м^3. В нек-рых реакторах применяют дополнит. перемешивающие устройства. Преимущества способа: отсутствие р-рителей и разбавителей, что упрощает конечную обработку продуктов полимеризации; крупные частицы полимера размером ок. 0,3–0,5 мм можно непосредственно использовать для переработки в изделия, минуя грануляцию; исключаются промывка, фильтрация, сушка продукта, регенерация р-рителя, в результате чего резко снижаются затраты энергии. По этому способу производят полиэтилен высокой плотности, сополимер этилена с высшими α-олефинами (α-бутен, α-гексен и др.), к-рый по св-вам близок полиэтилену низкой плотности (т. наз. линейный полиэтилен низкой плотности), полипропилен. Газофазную прививку сополимеризацию используют для поверхностной модификации волокон и пленок, пов-сти к-рых для создания активных центров полимеризации предварительно облучают УФ-светом или излучением высокой энергии, окисляют.

С. А. Вольфсон.

ГАЗЫ, в-ва в агрегатном состоянии, характеризующемся слабым взаимод. составляющих в-во частиц (по сравнению с их средней кинетич. энергией), в результате чего Г. заполняют весь предоставленный им объем. Г., как и нормальные (обычные) жидкости, макроскопически однородны и изотропны при отсутствии внеш. воздействий, в отличие от анизотропных состояний в-ва – твердого кристаллического и жидких кристаллов. Строго различать жидкое и газообразное состояния в-ва на фазовой диаграмме можно лишь при т-ре ниже критической $T_{кр}$ (см. рис.), т. к. выше

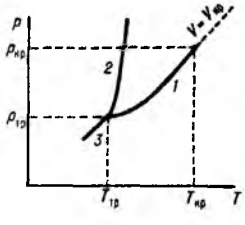


Диаграмма состояния однокомпонентной системы в координатах давление p – температура T. Линии *1*, *2* и *3* – кривые парообразования, плавления и возгонки соотв.; $T_{кр}$ и $p_{кр}$ – координаты критич. точки; $T_{тр}$ и $p_{тр}$ – координаты тройной точки; $V_{кр}$ – критич. объем.

$T_{кр}$ газ нельзя превратить в жидкость повышением давления. Ниже $T_{кр}$ возможно фазовое равновесие жидкость – пар, причем газообразному состоянию отвечает фаза с меньшей плотностью (Г., находящийся в термодинамич. равновесии с жидкой или твердой фазой того же в-ва, обычно наз. паром). В критич. точке различие между жидкостью и паром исчезает, поэтому возможен непрерывный (без фазового превращения) переход из газообразного состояния в жидкое. При этом все св-ва в-ва меняются постепенно (наиб. быстро вблизи критич. точки). В тройной точке $T_{тр}$ сосуществуют газ, жидкость и твердое тело (кристалл), причем плотность Г. вблизи тройной точки обычно на три порядка меньше плотности жидкости или кристалла. Кривую сосуществования жидкости и Г. наз. кривой па-

рообразования, твердого тела и Г. – кривой сублимации (возгонки).

В нормальных условиях (при 0 °С и атм. давлении) в газообразном состоянии находятся элементы гелиевой группы (He, Ne и т. д.), а также ряд элементов, образующих молекулярные газы: O_2, N_2, H_2, F_2 и Cl_2. Атм. воздух состоит из N_2 и O_2 (соотв. 75,5 и 23,1% по массе), благородных газов, N_2O, CO_2 и паров H_2O (остальные 1,4%). В природе Г. образуются как продукты жизнедеятельности бактерий, при превращениях орг. в-в, восстановлении минер. солей и др. В недрах Земли Г., в осиовном CH_4 и др. легкие углеводороды, как правило, сопутствуют нефтям; встречаются газовые месторождения, содержащие до 70% неуглеводородных компонентов (H_2S, CO_2 и др.).

При низких давлениях Г. смешиваются друг с другом в любых соотношениях. При высоких давлениях и т-рах выше $T_{кр}$ взаимная р-римость Г. может быть ограниченной и возможно равновесное сосуществование двух газовых фаз; такие системы рассматривают как расслаивающиеся газовые р-ры (см. *Критическое состояние*). Р-римость Г. в жидкостях и твердых телах может достигать больших значений (см. табл. 1).

Табл. 1. – РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ ПРИ 298 К И 10^5 Па (в мольных долях)

Газ	В бензоле	В воде
He	$7{,}7\cdot10^{-5}$	$7\cdot10^{-5}$
H_2	$2{,}67\cdot10^{-4}$	$1{,}5\cdot10^{-5}$
N_2	$4{,}4\cdot10^{-4}$	$1{,}2\cdot10^{-5}$
O_2	$8{,}16\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-5}$
CH_4	$2{,}07\cdot10^{-3}$	$2{,}4\cdot10^{-5}$
C_2H_6	$1{,}51\cdot10^{-2}$	$3{,}3\cdot10^{-5}$
NH_3	$2{,}6\cdot10^{-3}$	$4{,}84\cdot10^{-1}$

Теория газообразного состояния. Важнейшая теоретич. модель газообразного состояния – идеальный газ, для к-рого энергия взаимод. между молекулами пренебрежимо мала по сравнению с кинетич. энергией их хаотич. (теплового) движения. Ур-ние состояния для n молей идеального Г., занимающего объем V при т-ре T и давлении p, имеет вид: $pV = nRT$, где $R = 8{,}31$ Дж/(моль·К) – газовая постоянная (см. *Клапейрона – Менделеева уравнение*). Внутр. энергия 1 моля одноатомного идеального газа $E = {}^3/_2\,RT$. Для идеального Г. строго выполняются *Бойля – Мариотта закон* и *Гей-Люссака законы*; для реальных Г. эти законы выполняются приближенно – тем лучше, чем дальше p и T от критич. значений.

Статистич. физика позволяет вычислить макроскопич. св-ва идеального Г., рассматривая его как систему из N квазинезависимых молекул и определяя вероятность разл. состояний отдельной молекулы. В идеальном Г. для каждой из молекул все окружающие частицы представляют термостат, с к-рым она обменивается энергией. В соответствии с канонич. распределением Гиббса среднее число $\overline{N}_i$ молекул в i-том состоянии с энергией E_i равно:

$$\overline{N}_i = A\exp\left[-\frac{E_i}{kT}\right],$$

где k – постоянная Больцмана; A – коэф., зависящий от T. Применение данной ф-лы в случае, когда движение молекул идеального Г. подчиняется законам классич. механики, позволяет установить распределение молекул по скоростям, а также их пространств. распределение в поле внеш. сил. В соответствии с распределением Максвелла среднее число dN молекул с массой m, компоненты скоростей к-рых лежат в интервалах от v_x до $v_x + dv_x$, от v_y до $v_y + dv_y$ и от v_z до $v_z + dv_z$, равно:

$$dN = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}\right]dv_x\,dv_y\,dv_z,$$

где N – общее число молекул. В любом реальном Г. распределение по скоростям центров инерции молекул представ-

ляет собой распределение Максвелла. При наличии внеш. силового поля, в к-ром потенциальная энергия молекулы идеального Г. зависит от координат ее центра инерции, концентрация молекул устанавливается распределением Больцмана:

$$n(x, y, z) = n_0 \exp\left[-\frac{U(x, y, z)}{kT}\right],$$

где n_0 – концентрация молекул в отсутствие поля; $U(x, y, z)$ – потенциальная энергия молекулы во внеш. поле. В частности, в однородном поле тяжести, направленном вдоль оси z, $U = mgz$, где g – ускорение своб. падения, и распределение плотности газа определяется т. наз. барометрической формулой:

$$n(z) = n_0 \exp\left[-\frac{mgz}{kT}\right],$$

где n_0 – плотность газа в точке $z = 0$.

При низких т-рах классич. статистика неприменима к идеальному Г. и заменяется квантовой статистикой Бозе–Эйнштейна или Ферми–Дирака для частиц с целым или полуцелым спином соответственно. Т-ра, ниже к-рой отчетливо проявляются квантовые св-ва идеального Г., тем выше, чем меньше масса частиц и чем больше плотность числа частиц. Для обычных Г. соответствующая т-ра очень низка; квантовые эффекты практически существенны лишь для He, H_2 и в нек-рой степени для Ne. Квантовую природу системы, проявляющуюся в дискретности энергетич. спектра, необходимо учитывать при описании внутр. состояний молекул (электронных, колебательных, а при низких т-рах – и вращательных). Энергетич. спектр молекул Г., соответствующий их поступат. движению, можно считать квазинепрерывным, т. к. расстояния между соседними уровнями энергии малы.

Применение законов классич. статистики с учетом квантовых закономерностей позволяет рассчитать по молекулярным данным термодинамич. функции Г. (энтропию, внутр. энергию, энергии Гельмгольца и Гиббса), константы хим. равновесия газофазных р-ций, теплоемкость и кинетич. характеристики, знание к-рых требуется при проектировании мн. технол. процессов. Так, теплоемкость идеального Г. может быть рассчитана в классич. теории, если известно число i степеней свободы молекулы. Вклад каждой из вращат. и поступат. степеней свободы молекулы в молярную теплоемкость C_V равен $R/2$, а каждой из колебат. степеней свободы – R (т. наз. закон равнораспределения). Частица одноатомного Г. обладает тремя поступат. степенями свободы, соотв. его теплоемкость составляет $3R/2$, что хорошо совпадает с эксперим. данными. Молекула двухатомного Г. обладает тремя поступательными, двумя вращательными и одной колебат. степенями свободы, и, согласно закону равнораспределения, $C_V = 7R/2$, однако это значение не совпадает с опытными данными даже при обычных т-рах. Наблюдаемое расхождение, а также температурная зависимость теплоемкости Г. объясняются квантовой теорией (подробнее см. в ст. *Теплоемкость*).

Кинетич. св-ва Г. – теплопроводность, взаимная диффузия (для газовых смесей), вязкость – определяются столкновениями молекул. В простейшем случае явления переноса рассматриваются для разреженного Г., молекулы к-рого считаются упругими шарами, взаимодействующими лишь в момент соударения. В первом приближении все коэф. переноса выражаются через среднюю длину своб. пробега молекулы $\bar{\lambda} = 1/\sqrt{2}\pi\sigma^2 n$, где σ – диаметр молекулы. Так, $D = {}^1/_3\bar{\lambda}\bar{v}$, где $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$ – средняя скорость теплового движения молекул. Более строгая теория учитывает взаимод. молекул на расстоянии, что приводит к появлению в выражениях для коэф. переноса т. наз. интегралов столкновений, к-рые м. б. рассчитаны, если известен вид потенциала *межмолекулярных взаимодействий*.

Свойства реальных газов. Неидеальность Г. в молекулярно-кинетич. теории рассматривается как результат взаимод. молекул. В первом приближении ограничиваются рассмотрением парных взаимодействий, во втором – тройных и т. д. Такой подход приводит к *вириальному уравнению* состояния, коэф. к-рого м. б. теоретически рассчитаны, если известен потенциал межмол. взаимодействий. Наиб. полезно вириальное ур-ние при рассмотрении св-в Г. малой и умеренной плотности. Предложено много эмпирич. и полуэмпирич. ур-ний, связывающих p, V и T, к-рые либо исходят из нек-рой простой модели взаимодействий (напр., *Ван-дер-Ваальса уравнение*), либо выражают чисто эмпирич. зависимость, справедливую для определенного класса в-в (см. *Уравнения состояния*).

Наличие межмол. взаимодействий оказывает влияние на все св-ва реальных Г., в т. ч. приводит и к тому, что их внутр. энергия зависит от плотности. С этим св-вом связан эффект Джоуля–Томсона: изменение т-ры газа при его адиабатич. расширении, напр. при протекании с малой постоянной скоростью через пористую перегородку (этот процесс наз. дросселированием). Учет межмол. взаимодействий и внутр. строения молекул необходим при решении мн. теоретич. задач физ.химии. Молекул, к-рые можно было бы принимать как упругие шары, практически не бывает, и при расчете св-в реальных Г. применяют др. молекулярные модели. Из них наиб. употребительны простые модели гармонич. осциллятора и жесткого ротатора. Физ. св-ва нек-рых газов приведены в табл. 2 [по данным Автоматизированной информац. системы достоверных данных о теплофиз. св-вах газов и жидкостей (АИСТ)].

Лит.: Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей, пер. с англ., М., 1961; Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т., Свойства газов и жидкостей, пер. с англ., Л., 1982; Смирнова Н. А., Методы статистической термодинамики в физической химии, 2 изд., М., 1982.

М. А. Анисимов.

Табл. 2 – ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ ПРИ НОРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ($T = 273{,}15$ К, $p = 1{,}01 \cdot 10^5$ Па)

Показатель	N_2	Ar	H_2	Воздух	O_2	CO_2
Масса (г) 1 моля	28,013	39,948	2,0156	28,960	32,000	44,011
Плотность, кг/м³	1,2505	1,7840	0,0899	1,2929	1,4290	1,9769
Теплоемкость при постоянном объеме, Дж/(кг·К)	742,84	312,47	10065	717,07	655,23	631,52
Скорость звука, м/с	336,9	307,83	1284	331,5	314,8	258,1
Динамич. вязкость ($\eta \cdot 10^6$), Па·с	16,65	21,006	8,40	17,13	19,14	13,76
Теплопроводность ($\lambda \cdot 10^2$), Дж/(м·с·К)	2,376	1,645	16,84	2,41	2,44	1,45
Диэлектрич. проницаемость ($\varepsilon - 1$)·10^6	588	536	272	590	531	988

ГАЗЫ НЕФТЕПЕРЕРАБО́ТКИ, образуются при разложении углеводородов нефти в процессах ее переработки. Различают: 1) Г. н., обогащенные предельными углеводородами и H_2, к-рые образуются при первичной перегонке, каталитич. риформинге, гидроочистке, гидрокрекинге и гидрообессеривании (т. наз. предельные Г. н.); 2) обогащенные непредельными углеводородами, получающиеся при каталитич. и термич. крекинге, а также при коксовании (т. наз. непредельные Г. н.). Ниже приведены кол-ва сжиженных (головка стабилизации) и газообразных продуктов, образующихся при различных процессах нефтепереработки (в % от массы нефти):

	Сжиженные углеводороды	Газообразные углеводороды
Первичная перегонка	1,0–1,2	1,0–1,2
Термич. крекинг и висбрекинг	3–4	2–4
Каталитич. крекинг	—	17,0
Коксование	2–3	5–6
Каталитич. риформинг	4–5	7–13
Гидроочистка	1–2	2–5
Гидрокрекинг	4–10	3–6

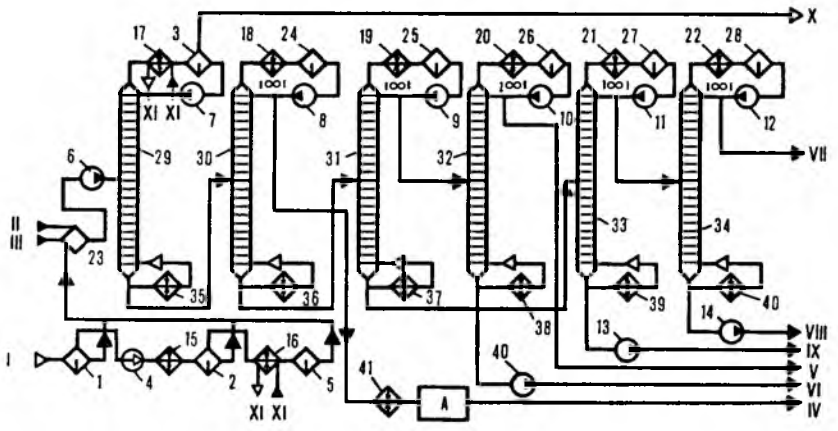


Рис. 1. Технол. схема ГФУ для разделения предельных газов: I – газ, поступающий с установок первичной перегонки нефти; II – головка стабилизации, поступающая с установок первичной перегонки; III – головка стабилизации, поступающая с установки каталитич. риформинга; IV – пропановая фракция; V – изобутан; VI – бутан; VII – изопентановая фракция; VIII – пентановая фракция; IX – аммиак; *1–3* – сепараторы; *4–15* – насосы; *16–22* – конденсаторы-холодильники; *23–28* – емкости; *29–34* – колонны; *35–40* – кипятильники; *41* – холодильник; А – блок очистки.

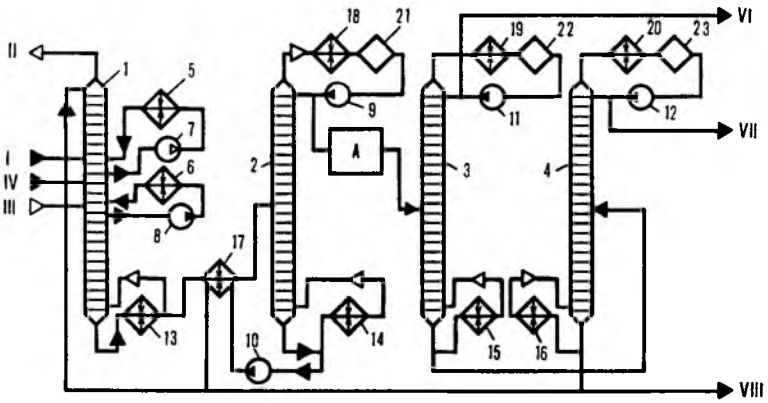


Рис. 2. Технол. схема АГФУ: I – нестабильный бензин; II – жирный газ; III – газовый конденсат; IV – фракция $H_2 + C_1 + C_2$; V – фракция C_3 и выше; VI – пропан-пропиленовая фракция; VII – бутан-бутиленовая фракция; VIII – стабильный бензин; *1–4* – колонны; *5, 6* – холодильники; *7–12* – насосы; *13–16* – кипятильники; *17* – теплообменник; *18–20* – конденсаторы-холодильники; *21–23* – емкости; А – блок очистки.

Состав Г. и. существенно зависит от вида перерабатываемого сырья (нефть, дизельное топливо и т. п.) и условий его переработки (см. табл.). Кроме углеводородов Г. н. содержат влагу и сернистые соед. (тиолы, H_2S, CS_2 и др.). О методах очистки от этих примесей см. *Газов очистка.*

ПРИМЕРНЫЙ СОСТАВ ГАЗОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ (% по массе)

Газ	Предельные газы			Непредельные газы			
	первичная перегонка	каталитич. риформинг	гидроочистка дизельного топлива	гидрокрекинг	термич. крекинг	коксование	каталитич. крекинг вакуумного газойля
Водород	—	6,0	22–28	30–45	0,2	0,5	2,0
Метан	1,0	13,0			16,0	32,0	11,0
Этан	4,1	21,0	13–24	—	16,0	4,0	8,0
Этилен	—	—	—	—	2,5	5,0	5,0
Пропан	40,2	30,0	23–27	25,0	21,5	21,0	13,0
Пропилен	—		-	—	9,0	6,0	22,5
Бутан	23,4	16,0	26–35	24–45	14,5	9,0	5,0
Изобутан	10,1	12,0			5,0	3,0	13,0
Бутен	—	—	-	—	9,8	4,0	14,0
Изобутен	—	—	—		4,5	1,0	6,0
Пентаны + пентены	22,3	2,0	-	—	3,0	6,0	3,0

Перед использованием Г. н. в нефтехим. и нефтеперерабатывающей пром-сти их разделяют на газофракционирующих установках на индивидуальные углеводороды или фракции. Процесс основан на частичной или полной конденсации газовых смесей с их последующей ректификацией в нескольких последовательно расположенных колоннах газофракционирующих установок. Различают конденсационно-ректификац. (ГФУ) и абсорбционно-ректификац. (АГФУ) установки. На первых конденсация газов достигается их компримированием и охлаждением, на вторых газы поглощаются бензином в абсорбере. Технол. схемы таких устаиовок приведены соотв. на рис. 1 и 2.

На совр. нефтеперерабатывающих заводах имеются отдельные устаиовки для разделения предельных и непредельных газов. При ректификации предельного газа на колоннах отбирают т. наз. сухой газ (H_2, CH_4, C_2H_6), пропановую, бутановую и пентановую фракции; в нек-рых случаях выделяют этановую фракцию. Фракции углеводородов C_4 и C_5 разделяют соотв. на иормальный и изобутаи, иормальный и изопентан. При ректификации непредельных газов выделяют, как правило, пропаи-пропиленовую и бутаи-бутилеиовую фракции; в отдельных случаях – этаи-этиленовую фракцию. Водород с примесью углеводородов отделяют в газосепараторе высокого давления на установках риформинга. Для коицеитрироваиия H_2 из отдувочных газов используют адсорбционное разделение на молекулярных ситах (метод безрегенеративной адсорбции) или пористых мембранах (см. также *Мембранные процессы разделения*), а также низкотемпературное разделение. Использование метода безрегенеративной адсорбции позволяет извлекать H_2 из Г. н. в виде 90%-иого концеитрата.

Г. и. используют в кач-ве технол. топлива, источиика H_2 для процессов гидрогенизации; этановую и пропаиовую фракции – в кач-ве хладагента, бытового сжиженного газа; сырья для пиролиза; бутановую и изобутановую – для получения высокооктановых бензинов, произ-ва СК; пентановую и изопентаиовую – также для получения бензинов, в произ-ве изопренового каучука; пропан-пропиленовую – для получения полимер-бензинов, полимеров, ацетона; бутан-бутиленовую – для синтеза бутиловых спиртов, моющих ср-в, СК, кумола, метил-*трет*-бутилового эфира, в процессах алкилирования с целью получения высокооктановых бензинов.

Лит.: Барииов В. Е., Газофракционирующие установки, М., 1962; Соркии Я. Г., Особенности переработки сернистых нефтей и охрана окружающей среды, М., 1975; Рудии М. Г., Драбкин А. Е., Краткий справочник нефтепереработчика, Л., 1980; Технология переработки нефти и газа, ч. 2 – Смидович Е. В., Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов, 3 изд., М., 1980.

И. Р. Черный.

ГАЗЫ НЕФТЯНЫЕ ПОПУТНЫЕ, углеводородные газы, сопутствующие нефти и выделяющиеся при ее добыче на газонефтяных месторождениях. Эти газы находятся в нефти в растворенном виде и выделяются из нее вследствие снижения давления при подъеме нефти на пов-сть земли. В газонефтяиых месторождениях на 1 т нефти приходится 30–300 $м^3$ газа.

Состав Г. н. п. отличается от состава природных газов меньшим содержанием метана, повыш. содержанием этана, пропана, бутанов, пентанов и более тяжелых предельных углеводородов (см. табл.). Наряду с углеводородами Г. н. п.

СОСТАВ НЕФТЯНЫХ ПОПУТНЫХ ГАЗОВ НЕКОТОРЫХ НЕФТЕГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СССР (% по объему)

Месторождение	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	изо-C_4H_{10}	н-C_4H_{10}	изо-C_5H_{12}	н-C_5H_{12}	C_6H_{14} и выше	N_2	CO_2
Ромашкинское (Татарская АССР)	43,4	20,4	16,2	2,0	4,4	1,0	0,6	0,4	11,3	0,3
Зап. Сибирь										
Самотлорское	82,9	4,2	6,5	1,2	2,4	0,5	0,6	0,3	1,1	0,3
Варьеганское	77,3	7,0	9,4	1,7	2,6	0,5	0,4	0,1	0,8	0,2
Южно-Балыкское	68,2	9,4	16,0	1,7	2,8	0,2	0,3	0,7	0,6	0,1
Усинское (Коми АССР)	66,9	15,1	9,7	0,8	2,2	0,4	0,5	0,3	3,6	0,5

могут содержать N_2, CO_2, H_2S (в отдельных случаях до 20% и более), COS, CS_2, меркаптаны, тиофены, He, Ar, а также пары H_2O.

Газ отделяют от нефти в две или три ступени под небольшим давлением или при разрежении: I ступень – 0,7–0,4 МПа, II ступень – 0,27–0,35 МПа, III ступень – 0,1–0,2 МПа. Сепараторы I ступени, выполняющие одновременно роль буферных емкостей, располагают, как правило, непосредственно на месторождении, сепараторы II и III ступеней – обычно на территории центральных сборных пунктов (товарных парков и площадок для подготовки и перекачки нефти). Для очистки нефтяного газа от капель жидкости на промыслах устанавливают горизонтальные газовые сепараторы, оборудованные фильтрами грубой и тонкой очистки из колец Рашига, металлич. стружки, проволочной сетки и др. материалов. Однако даже при трехступенчатой сепарации полное отделение газа от нефти не достигается; поэтому при ее транспортировке и хранении возможны потери легких углеводородов. Для предотвращения этого на нек-рых месторождениях нефть сепарируют в т. наз. горячей ступени (при нагреве в процессе деэмульгирования).

Г. н. п. после отделения их от нефти поступают на газоперерабатывающие заводы (ГПЗ). Газ I ступени сепарации транспортируется под собственным давлением, а с удаленных на значит. расстояние (80–22 км) месторождений и с концевых ступеней сепарации – с помощью компрессоров. На ГПЗ после осушки, отделения газового конденсата, очистки от H_2S и CO_2 газы перерабатывают на следующие основные фракции: смесь метана и этана (отбензиненный газ); этан; смесь углеводородов C_3 и выше (нестабильный газовый бензин); смесь пропана с бутанами (сжиженный газ); смесь углеводородов C_{5+} (стабильный газовый бензин).

Г. н. п. используют как топливо (теплота сгорания 16–63 МДж/м^3) и хим. сырье. В последнем случае обязательно разделение упомянутых фракций на компоненты (о методах фракционирования см. *Газы природные горючие*). Метан, выделенный из отбензиненного газа, применяют б. ч. как топливо и в меньшей степени при произ-ве NH_3, CH_3OH, ацетилена и др.; высокотемпературным пиролизом этана получают этилен. Нестабильный бензин разделяют на пропан, бутаны и стабильный бензин (углеводороды C_{5+}). Пропан используют в чистом виде или в смеси с бутаном в кач-ве пиролизного сырья, топлива для дизельных двигателей и коммунальио-бытового топлива, при получении уксусной к-ты, ацетоиа и др. Бутан, изобутан, пентан и изопентан применяют в произ-ве СК, а также топлив для автомобильного транспорта и коммунально-бытового обслуживания. Стабильный газовый бензин служит компонеитом автомобильных бензинов, а также р-рителем. При содержаии не менее 3–5% H_2S и 0,05% Не целесообразно использовать Г. н. п. для получения соотв. дешевой товарной серы и гелия.

На долю Г. н. п. приходится ок. 30% общей валовой добычи газа в мире, более 25% от этого количества сжигается в факелах из-за отсутствия достаточных мощностей по сбору, подготовке, переработке и транспортировке газа.

Лит.: Клименко А. П., Сжиженные углеводородные газы, 3 изд., М., 1974; Совершенствование процессов сепарации нефти и сбора нефтяного газа на месторождениях Западиой Сибнри. Обзор, М., 1979; Берлин М. А., Гореченков В. Г., Волков Н. П., Переработка нефтяных и природных газов, М., 1981; Бараз В. И., Добыча нефтяного газа, М., 1983. *М. А. Берлин, Г. М. Карпенко.*

ГАЗЫ ПРИРОДНЫЕ ГОРЮЧИЕ, естественные смеси углеводородов разл. строения, заполняющие поры и пустоты горных пород, рассеянные в почвах, растворенные в иефти и пластовых водах. Различают: 1) прир. газы, добываемые из чисто газовых месторождений, практически ие содержащих нефти; основной (до 99%) компонент – метан (см. табл.); 2) *газы нефтяные попутные*; 3) газы газоконденсатных месторождений (см. *Газовые конденсаты*); 4) твердые *газовые гидраты*; помимо метана и его гомологов содержат парафиновые, нафтеновые и ароматич. углеводороды.

По содержанию углеводородов C_3 и выше собственно прир. газы относят к т. наз. сухим, или тощим, газам (< 150 г/м^3), остальные Г. п. г. – к газам средней жирности (150–300 г/м^3) и жирным, или богатым (> 300 г/м^3). Наряду с углеводородами Г. п. г. могут содержать N_2, CO_2, H_2S, COS, CS_2, меркаптаны, тиофены, He, Ar, а также пары H_2O.

Г. п. г. – эффективное топливо (теплота сгорания 34,3 МДж/м^3) и ценное сырье для пром-сти орг. синтеза. Из метана получают водород, синтез-газ, широко применяемый для произ-ва углеводородов, метанола и др., ацетилен, синильную к-ту, хлороформ, техн. углерод и т. д. Гомологи

СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СССР (% по объему)

Месторождение	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12} и выше	N_2 + редкие элементы	H_2S	CO_2
Вуктыльское (Коми АССР)	84,50	7,40	2,00	0,60	0,30	5,10	—	0,10
Оренбургское (РСФСР)	85,20	5,00	1,70	0,80	1,90	4,80	—	0,60
Зап. Сибирь								
Уренгойское	85,31–97,88	0,82–5,81	5,31	2,05	0,18	1,09–0,90	—	0,21–0,44
Мессояхское	99,00	0,05	0,01	0,003	0,001	0,40	—	0,50
Украинская ССР								
Крестищенское	88,90	3,10	1,10	0,80	0,20	5,90	—	—
Шебелинское	92,95	3,85	1,05	0,10	0,21	1,75	—	0,09
Ср. Азия								
Нанпское	91,40	3,50	0,85	0,34	0,42	2,19	—	1,30
Шатлыкское	95,05	1,63	0,20	0,07	0,07	1,78	—	1,20
Ачакское	93,90	3,71	0,95	0,28	0,30	0,65	—	0,21
Газлинское	94,60	2,06	0,27	0, 2	0,21	2,31	0,07	0,16
Уртабулак	87,20	1,99	0,32	0,13	0,15	1,11	5,50	3,60

метана используют для получения олефинов, прежде всего этилена и пропилена, к-рые в свою очередь служат сырьем в произ-ве полимеров. Кроме того, при очистке и переработке газа получают большие кол-ва дешевой серы (напр., термокаталитич. окислением H_2S), гелия и др. неорг. продуктов. Ежегодно в мире добывается ок. 1,60 триллионов $м^3$, в СССР – более 0,58 триллионов $м^3$ газа (1984).

Углеводороды извлекают из Г. п. г. на газоперерабатывающих заводах след. методами: масляной абсорбцией, низкотемпературными процессами – абсорбцией, конденсацией и ректификацией, а также адсорбцией и компрессией (см. ниже). Перед транспортировкой и переработкой Г. п. г. подвергают предварит. подготовке – осушке от влаги (см. *Газов осушка*) и очистке от механических примесей и кислых газов.

Очистка от механических примесей. Примеси в газах могут состоять из твердых (песок, продукты коррозии внутр. пов-стей трубопроводов) или жидких (нефть, газовый конденсат, вода, масло, унесенное после компрессоров) частиц.

Для сухой очистки от взвешенных твердых частиц применяют т. наз. циклонные сепараторы, в к-рых благодаря вращательно-поступат. движению газа под действием центробежной силы частицы примесей ударяются о стенки и ссыпаются в бункер. См. также *Осаждение*, *Пылеулавливание*, *Циклоны*.

Аппараты мокрой очистки более эффективны. Принцип действия, напр., широко применяемых ударно-инерционных пылеуловителей заключается в том, что поток газа ударяется о жидкость, заполняющую ниж. часть аппарата, и разворачивается на 180°. При этом твердые частицы осаждаются на пов-сти жидкости, а чистый газ направляется к выходному патрубку. Пыль из газов удаляют также с помощью фильтров из волокнистых материалов.

Для очистки газа от частиц жидкости применяют разл. сепарирующие устройства. В гравитац. аппаратах газ движется снизу вверх, а частицы жидкости оседают. Эти аппараты просты по конструкции, но наиб. металлоемки и крупногабаритны; их используют обычно как части комбинированных сепараторов. Более эффективны и компактны инерц. аппараты. В них под действием инерц. сил газожидкостной поток посредством металлич. отбойников разделяется на очищенный газ, к-рый выходит сверху, и жидкость, отводимую из ниж. части аппарата. В инерц. сепараторах применяют отражательные отбойники, состоящие из неск. рядов плотно расположенных уголков, труб, стержней разл. сечения, швеллеров и др.; жалюзийные аппараты снабжены наборами профилированных пластин (волнообразных, уголки и др.), установленных вертикально или под нек-рым углом по отношению к газожидкостному потоку. Весьма эффективны центробежные сепараторы – разл. циклоны и т. наз. прямоточные аппараты (с ниж. выводом очищенного газа) с лопастными и др. завихрителями, обладающие малым гидравлич. сопротивлением.

В сетчатых и гравитационно-сетчатых сепараторах в качестве сепарирующих элементов служат сетчатые насадки из металлич. или синтетич. материалов (см. также *Каплеулавливание*, *Пенная сепарация*, *Сепарация воздушная*). Еще более эффективны для очистки газов от капельных жидкостей фильтры-сепараторы. Как правило, их используют в двух- и многоступенчатых сепарац. устройствах, к-рые, кроме фильтров, состоят из гравитац. секций, а также сетчатых и др. отбойников.

Очистка от кислых газов. Г. п. г. очищают от кислых газов методами абсорбции с хим. реакцией (см. *Газов очистка*), физ. абсорбции, а также комбинированными. Ниже рассмотрены методы двух последних групп.

Методы физической абсорбции. Реализованы в процессах «флюор», «селексол», «пуризол» и «ректизол». Абсорбенты – орг. р-рители (пропиленкарбонат, диметиловый эфир полиэтиленгликоля, N-метилпирролидон и др.), к-рые при парциальном давлении кислых газов 3 МПа и выше предпочтительнее р-ров алканоламинов, применяемых при абсорбции с хим. р-цией: во многих случаях они регенерируются без подвода тепла лишь снижением давления, что приводит к уменьшению р-римости кислого газа в абсорбенте и выделению его избыточного кол-ва. Кроме того, такие р-рители имеют низкие т-ры замерзания, не вспениваются, не вызывают коррозию оборудования, химически стабильны, легко разлагаются при биол. очистке сточных вод. Они обеспечивают селективное извлечение H_2S в присут. CO_2; выделение последнего наряду с H_2S возможно при соотношении $CO_2 : H_2S > 1$. Помимо H_2S, орг. р-рители позволяют очищать Г. п. г. от др. серосодержащих соединений (RSH, COS, CS_2). Параметры процессов: т-ра от −15 до 30 °С, давл. от 0,4 до 7,5 МПа. Однако используемые абсорбенты растворяют углеводороды (особенно C_5 и выше), не обеспечивают тонкой очистки газов и относительно дороги. Все же благодаря низким капитальным затратам и эксплуатац. расходам, невысокой энергоемкости упомянутые процессы обладают преимуществами перед процессами очистки газов на основе абсорбции с хим. р-цией.

Комбинированные методы очистки. Основаны на физ. абсорбции разл. р-рителями (метанол, тетраметиленсульфон и др.) кислых газов и хим. взаимод. их с алканоламинами (моно- и диэтаноламины, диизопропанол, дигликольамин и др.). Эти методы сочетают достоинства физ. абсорбции и абсорбции с хим. р-цией: их применяют для тонкой комплексной очистки газов от H_2S, CO_2, RSH, COS и CS_2; технол. и аппаратурное оформление процессов отличается простотой и надежностью. Поскольку используемые поглотители хорошо растворяют углеводороды (особенно ароматические), для предотвращения попадания больших кол-в тяжелых углеводородов в сырье для установок по произ-ву серы на газоперерабатывающих заводах должно быть оборудование для предварительного извлечения тяжелых углеводородов из исходного сырья или кислых газов.

Один из распространенных комбинированных процессов – «сульфинол». Абсорбентом служит смесь 30% диизопропаноламина, 64% тетраметиленсульфона и 6% H_2O, к-рая позволяет комплексно очищать Г. п. г. от кислых газов и сераорг. соединений, химически и термически стабильна, имеет низкие теплоемкость и давление насыщ. паров. Р-ритель регенерируют в две ступени – в сепараторе, снижая давление, и колонне путем подвода тепла. Параметры процесса: т-ра исходных абсорбента и газа 30–50 °С, давл. 0,7–8,0 МПа. Поглощающая способность смеси в ~2 раза выше, чем р-ра моноэтаноламина. Поэтому для реализации процесса требуются меньшая кратность циркуляции абсорбента и соотв. более низкие эксплуатац. затраты, чем, напр., для процесса очистки с применением р-ра моноэтаноламина.

Извлечение целевых (тяжелых) углеводородов. Эти операции осуществляют после удаления из Г. п. г. водяных паров, мех. примесей и кислых газов.

Масляная абсорбция. Основана на поглощении углеводородов C_3 и выше керосиновыми фракциями (мол. м. 180–240) при т-ре 10–30 °С и давл. 3,5–7,0 МПа. Метод обеспечивает извлечение 40–50% пропана, 85–90% бутанов и 95–100% газового бензина. Степень выделения целевых компонентов увеличивают, повышая уд. расход абсорбента. Сырой газ подают в ниж. часть абсорбера, регенериров. поглотитель – в верхнюю. Из верх. части аппарата отводят сухой газ, из нижней – насыщ. абсорбент. Последний направляют в абсорбционно-отпарную колонну, где из него удаляют метан и этан. После этого поглотитель поступает в десорбер (для извлечения из него углеводородов C_3 и выше); регенериров. абсорбент вновь направляют в верх. часть аппарата.

Низкотемпературная абсорбция. Технол. потоки охлаждают в водяных и воздушных холодильниках, а также с помощью спец. холодильных систем. Благодаря низкой т-ре (от −30 до 45 °С) и высокому давлению (3–7 МПа) удается извлечь 40–50% этана, 90–95% пропана, а также более тяжелые углеводороды. Это достигается при

использовании поглотителей с мол. массой не более 80–140, а также предварительными насыщением тощего абсорбента легкими компонентами (C_1–C_2) и отбензиниванием сырого газа.

Низкотемпературная конденсация. Основана на охлаждении компримированного газа до заданной т-ры и послед. сепарации образовавшейся двухфазной смеси на сухой газ и смесь жидких углеводородов. Используют схемы с внешними, внутренними и комбинированными холодильными циклами.

Внеш. холодильные циклы не зависят от техиол. схемы переработки газа и имеют собственные хладагенты – однокомпонентные (пропан, этан, этилен и др.) и многокомпонентные, или смешанные (смеси углеводородов – метана, этана, пропана, бутана и др.); применение последних предпочтительнее, т. к. позволяет упростить аппаратурное оформление процесса и снизить энергозатраты. Во внутр. циклах холод получают только в самой схеме переработки Г. п. г., в основном детандированием частично отбензиненного газа, а также путем дросселирования жидких углеводородов или газовых потоков. Более глубокое извлечение углеводородов обеспечивается при применении комбинир. циклов. При использовании турбодетандера в сочетании с внеш. пропановым циклом для переработки, напр., нефтяных попутных газов достигается т-ра от −80 до −100°С, что позволяет извлекать более 70% этана, 95% пропана, 99% бутанов и более тяжелых углеводородов.

Среди описанных схем извлечения углеводородов наиб. распространены низкотемпературные абсорбция и конденсация с разл. холодильными циклами и турбодетандерными расширительными машинами (в 1984 по этим схемам во всем мире работало $^2/_3$ газоперерабатывающих предприятий). Благодаря простоте, компактности, меньшим эксплуатац. и энергетич. затратам схемы низкотемпературной конденсации с турбодетандерами предпочтительнее др. схем переработки Г. п. г.

Низкотемпературная ректификация. Принципиальное отличие этой схемы от низкотемпературной конденсации состоит в том, что сырье, поступающее на установку после охлаждения, без предварит. сепарации подается в ректификац. колонну, где разделяется на сухой газ и смесь углеводородов C_3 и выше (степень извлечения ~90%).

Адсорбция. Основана на извлечении из газов тяжелых (C_4 и выше) углеводородов твердыми поглотителями (преим. активным углем). Вследствие малой эффективности при крупномасштабной переработке газа метод находит ограниченное применение.

Компрессия. Заключается в последоват. сжатии газа и отделении образовавшегося конденсата в сепараторах. Самостоятельного значения метод не имеет, используется в сочетании с др. методами.

Лит.: Справочник нефтехимика, под ред. С. К. Огородникова, т. 1, Л., 1978; Берлин М. А., Горсченков В. Г., Волков Н. П., Переработка нефтяных и природных газов, М., 1981.

М. А. Берлин, Г. М. Карпенко.

ГАЛАКТУРО́НОВАЯ КИСЛОТА́, см. *Уроновые кислоты.*

ГА́ЛЛИЙ (от Gallia – Галлия, лат. назв. Франции; лат. Gallium) Ga, хим. элемент III гр. периодич. системы, ат. н. 31, ат. м. 69,72. Прир. Г. состоит из изотопов ^{69}Ga (61,2%) и ^{71}Ga (38,8%), поперечное сечение захвата тепловых нейтронов соотв. $2{,}1 \cdot 10^{-28}$ и $5{,}1 \cdot 10^{-28}$ м^2. Конфигурация внеш. электронной оболочки $4s^24p^1$; степень окисления +1 и +3; энергия ионизации $Ga^0 \rightarrow Ga^+ \rightarrow Ga^{2+} \rightarrow Ga^{3+}$ соотв. равна 5,998, 20,5144 и 30,66 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,6; атомный радиус 0,139 нм; ионный радиус для Ga^{3+} (в скобках указано координац. число) 0,061 нм (4), 0,069 нм (5) и 0,076 нм (6).

Содержание Г. в земной коре $1{,}8 \cdot 10^{-3}$% по массе, в воде морей и океанов $3 \cdot 10^{-5}$ мг/л. В природе встречается в виде чрезвычайно редких минералов – зеигеита $Ga(OH)_3$, галлита $CuGaS_2$ и др. Является спутником Al, Zn, Ge, Fe; содержится в сфалеритах (до 0,018% по массе), нефелине (среднее содержание 0,004%), натролите (до 0,1%), бокситах (среднее содержание 0,005%), германите (0,7–1,8%), алуните (0,001–0,06%), в углях и железных рудах нек-рых месторождений и др. Потенциальные мировые запасы Г. в бокситах св. 1 млн. т, в цинковых рудах ок. 10 000 т.

Свойства. Г. – светло-серый металл с синеватым оттенком. Расплав Г. может находиться в жидком состоянии при т-рах ниже т-ры плавления в течение неск. месяцев. Кристаллич. решетка устойчивой модификации I (или α; см. табл. и рис.) образована двухатомными молекулами с длиной связи 0,244 нм, к-рые сохраняются и в жидком металле; в парах Г. одноатомен. Из переохлажденного диспергир. металла кристаллизуются неустойчивые модификации – β, γ, δ и ε; при давлениях выше 1,14 и 3,0 ГПа обнаружены модификации соотв. II и III; существуют также еще две метастабильные фазы Г. Конденсацией паров при 4,2 К получен аморфный галлий. Т. кип. 2205°С; плотность жидкого 6,0948 г/см^3; C_p^0 26,07 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{исп}$ 271 кДж/моль (0 К); S^0_{298} 40,81 Дж/(моль·К). Ур-ния температурных зависимостей давления пара над жидким в-вом, плотности и поверхностного натяжения:

$$\lg p\,(\text{гПа}) = 1{,}1277 - 13425{,}42/T - 6{,}0331 \cdot 10^{-4} T + 2{,}95655 \lg T$$

$$d = 6{,}12 - 0{,}00062\,(T - 303)\ \text{г/см}^3$$

$$\gamma = 0{,}712 - 6{,}06 \cdot 10^{-5}\,(T - 303)\ \text{Н/м}$$

Температурный коэф. объемного расширения $5{,}5 \cdot 10^{-5}$ К$^{-1}$, линейного расширения поликристаллич. Г. $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ К$^{-1}$, жидкого $10{,}9 \cdot 10^{-5}$ К$^{-1}$; теплопроводность $4{,}82 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·К), жидкого $2{,}85 \times 10^{-3}$ Вт/(м·К) при 77°С.

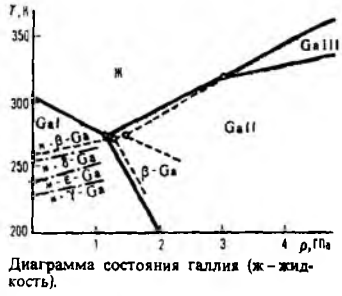


Диаграмма состояния галлия (ж – жидкость).

При комнатной т-ре Г. пластичен и м. б. прокатан в тонкие листы. Твердость по Бринеллю 25 МПа; $\sigma_{раст}$

СВОЙСТВА ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ГАЛЛИЯ

Показатель	I(α)	β	γ	δ	ε	II	III
Кристаллич. решетка	Ромбич.	Моноклинная	Ромбич.	Тригон.	—	Кубич.	Тетрагон.
Параметры решетки							
a, нм	0,45258	0,2766	1,0593	0,7729	—	0,5951	0,2813
b, нм	0,45186	0,8053	1,3523	—	—	—	—
c, нм	0,76570	0,3332	0,5203	—	—	—	0,4458
α	—	—	—	72°02′	—	—	—
β	—	92°02′	—	—	—	—	—
Число формульных единиц в ячейке	8	4	40	22	—	12	2
Пространств. группа	*Cmca*	*C2/c*	*Cmcm*	*R3m*	—	—	*I4/mm*
Плотн., г/см^3	5,904	6,23	6,20	6,22	—	6,59	6,57
Т. пл., °С	29,77	16,3	35,6	19,4	28,6	—	—
$\Delta H^0_{пл}$, кДж/моль	5,565	2,65	2,435	2,58	2,52	—	—

20–38 МПа; относит. удлинение 2–40%; ρ 0,449 мкОм·м (28 °С), жидкого 0,258 мкОм·м (30 °С); температурный коэф. ρ $3,96 \cdot 10^{-3}$ K^{-1}, жидкого $8,15 \cdot 10^{-4}$ K^{-1} (30–100 °С). Стандартный электродный потенциал (Ga/Ga^{3+}) в р-ре соли Г. −0,56 В, в щелочном р-ре −1,326 В. Твердый Г. диамагнитен, жидкий слегка парамагнитен (магн. восприимчивость $2 \cdot 10^{-9}$ и мало зависит от т-ры). При 1,09 К Ga I переходит в сверхпроводящее состояние. В жидком Г. раств. In, Sn, Zn, Al, Au, Ag, Cu. Сплавы на основе Г., жидкие при комнатной т-ре, наз. галламами.

По хим. св-вам Г. весьма сходен с Al. На воздухе на поверхности металла образуется пленка оксида, предохраняющая Г. от дальнейшего окисления (см. *Галлия оксиды*). При нагр. Г. с водой под давлением образуется GaOOH. С минер. к-тами Г. медленно реагирует уже на холоду, образуя соли; при взаимод. с р-рами щелочей, а также с Na_2CO_3 и K_2CO_3 образуются гидроксогаллаты, содержащие ионы $Ga(OH)_4^-$ и, возможно, $Ga(OH)_6^{3-}$ и $Ga(OH)^{2-}$. Г. реагирует с Cl_2 и F_2 при комнатной т-ре, с Br_2 – уже при −35 °С (ок. 20 °С – с воспламенением), с I_2 – при нагревании. С H_2, C, N_2, Si и B не взаимодействует. При высоких т-рах Г. разрушает разл. материалы сильнее, чем расплав любого др. металла. Графит и W устойчивы к действию Г. до 800 °С, алунд и BeO до 1000 °С, Ta до 450 °С, Mo и Nb до 400 °С, Be до 600 °С, Re до 700 °С. С металлами (кроме металлов подгрупп IIб, IIIa, IVa и Bi) Г. образует галлиды, из к-рых особый интерес представляют Nb_3Ga и V_3Ga. Последний образуется при 1300 °С; т-ра перехода в сверхпроводящее состояние для V_3Ga 16,8 К.

С мышьяком, фосфором и сурьмой Г. образует соотв. *галлия арсенид*, *галлия фосфид* и *галлия антимонид*, с S, Se и Te при 600–1100 °С – халькогениды Ga_2X_3, Ga_2X_2, Ga_2X, Ga_4X_5, Ga_2X_5. Сесквисульфид Ga_2S_3 – белые (плотн. 3,650 г/см³), светло-желтые (3,74 г/см³) или оранжевые кристаллы; т. пл. 1125 °С. Сульфид Ga_2S_2 – желтые кристаллы; т. пл. 1015 °С; плотн. 3,75 г/см³. Селенид Ga_2Se_2 – темно-красные кристаллы; т. пл. 960 °С; плотн. 5,03 г/см³; используется как полупроводник. Сесквителлурид Ga_2Te_3 – черные кристаллы; т. пл. 810 °С; плотн. 5,582 г/см³.

При взаимод. Ga или его соединений с NH_3 при 1050–1200 °С получают нитрид GaN – кристаллы, решетка типа вюрцита ($a = 0,3186$ нм, $b = 0,5178$ нм); т. пл. ~1700 °С (под давлением N_2 более 20 МПа); плотн. 6,1 г/см³; $\Delta H^0_{обр}$ −109,8 кДж/моль; ширина запрещенной зоны 3,39 эВ (27 °С); не взаимод. с водой, р-рами минеральных к-т и царской водкой, медленно реагирует с р-рами щелочей, окисляется на воздухе при 800 °С. GaN – материал для светодиодов и прозрачных диэлектрич. покрытий; перспективен как материал инжекционных лазеров.

Из солей Г. наиб. значение имеет трихлорид $GaCl_3$ (см. *Галлия галогениды*). Сульфат кристаллизуется из сернокислых р-ров в виде $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 20H_2O$; раств. в воде (170 г в 100 г); обезвоживается при 40–360 °С; выше 500 °С разлагается; с сульфатами щелочных металлов (кроме Li и Na) и аммония образует квасцы. Нитрат $Ga(NO_3)_3$ кристаллизуется в виде иона- или гептагидрата; хорошо раств. в воде (295 г нонагидрата в 100 г), спирте, не раств. в эфире; гигроскопичен, расплывается на воздухе. Ортофосфат $GaPO_4$ – кристаллы; т. пл. 1670 °С; плотн. 3,26 г/см³; не раств. в воде; получают действием гидрофосфатов щелочных металлов или H_3PO_4 на р-ры солей Г.

Из водных р-ров солей Г. (при pH 3,0–4,1) и галлатов (при pH 9,7–6,4) осаждается гидроксид $Ga(OH)_3 \cdot xH_2O$. Кислотные св-ва $Ga(OH)_3$ (или ортогаллиевой к-ты H_3GaO_3) выражены сильнее основных; он является более сильной к-той, чем $Al(OH)_3$, поэтому р-ры солей к-т Г. – галлатов устойчивее р-ров алюминатов. При нагр. гидроксида до ~400 °С образуется GaOOH (или метагаллиевая к-та $HGaO_2$), к-рый выше 550 °С переходит в Ga_2O_3. Из галлатов наиб. распространены метагаллаты (моногаллаты), содержащие одно- и двухзарядные катионы. Менее распространены ортогаллаты; они образуются со щелочными и щел.-зем. металлами, а также с РЗЭ. Известны нестехиометрич. галлаты щелочных металлов, напр. $Na_2O \cdot 5,3Ga_2O_3$ и $Na_2O \cdot (5,3-7,0)Ga_2O_3$, к-рые находят применение как твердые электролиты. РЗЭ (начиная с Pr) образуют галлаты типа $M_3Ga_5O_{12}$ и $M_4Ga_2O_9$.

Получение. Осн. источник Г. – алюминатные р-ры, получаемые при переработке глинозема и содержащие до 250 мг/л Г. После отделения осн. массы Al галлиевый концентрат осаждается, напр. карбонизацией (пропусканием CO_2), затем его обрабатывают водой в автоклаве или $Ca(OH)_2$, после чего большая часть Г. переходит в р-р; карбонизацией полученных р-ров осаждают вторичный концентрат Г. (ок. 1% Ga_2O_3). Его растворяют в щелочи, обрабатывают $Ca(OH)_2$ и электролизом этого р-ра (1,5–2 г/л Ga_2O_3 и ~60 г/л Al_2O_3) выделяют металлич. Г.

При переработке бокситов по способу Байера Г. концентрируется в маточных р-рах (остающихся после отделения осн. массы Al), из к-рых его выделяют электролизом на ртутном катоде. Образовавшуюся при этом натриево-галлиевую амальгаму (до 1% Г.) разлагают водой или р-ром щелочи и из полученного р-ра Г. выделяют электролитически. Вместо электролиза на ртутном катоде можно выделять Г. цементацией (вытеснением ионов одного металла из р-ра др. металлом) его на амальгаме Na. Разработан способ выделения Г. из алюминатных р-ров путем цементации его на галламе Al при 80 °С. Для выделения Г. галламу разлагают водой. Перспективен метод экстракции Г. из алюминатных р-ров фенолами. Источниками для получения Г. могут служить также продукты переработки железных, титановых, германиевых и др. руд.

Рафинирование Г. обычно включает промывку металла водой и к-тами, фильтрование, вакуумную обработку при 800–1100 °С и давл. $1 \cdot 10^{-3}$ гПа, очистку электролизом в щелочном электролите (15–20% NaOH). Используют также частичное окисление металла воздухом или O_2 с послед. отделением образующегося Ga_2O_3 фильтрованием, а также обработку аммиаком при 800 °С. Для получения Г. высокой чистоты применяются методы зонной плавки, направленной кристаллизации или вытягивания слитка из расплава. Используется также метод очистки через галлийорг. соед., в частности через $Ga(C_2H_5)_3$. Перспективен метод получения Г. высокой чистоты через $GaCl_3$, к-рый м. б. очищен перегонкой, ректификацией, зонной плавкой или противоточной кристаллизацией в колоннах; Г. может быть получен из него электролизом водного р-ра или восстановлением H_2 в парах при 600–700 °С.

Определение. Качественно Г. обнаруживают дуговым или искровым спектральным методом (характеристич. линии 417,206; 403,298; 294,364; 287,424 нм), а также по флуоресценции р-ров соед. Г. и 8-гидроксихинолина в $CHCl_3$ или родамина B в C_6H_6. При количеств. определении Г. отделяют от др. элементов экстракцией из солянокислых р-ров эфиром, бутилацетатом и др. Определяют Г. преим. титрованием р-ром комплексона III либо фотометрически (флуорометрически) с использованием родамина B, 8-гидроксихинолина, сульфонафтолазорезорцина, галлиона или других орг. реагентов.

Применение. Ок. 97% производимого Г. используется для получения соед., обладающих полупроводниковыми св-вами (напр., GaAs). Сам Г. применяется в радиоэлектронике для «холодной пайки» керамич. и металлич. деталей, для легирования Ge и Si, получения оптич. зеркал спец. назначения. Г. может заменять ртуть в выпрямителях тока. Добавка Г. в кач-ве легирующей присадки к Mg и его сплавам увеличивает их прочность. Г. и его эвтектич. сплав с In используется в радиац. контурах реакторов. Предложено использование галлам в кач-ве теплоносителей в ядерных реакторах, для устройства гидравлич. затворов, плавких предохранителей и т. п.

Г. – малотоксичный элемент. Из-за низкой т-ры плавления слитки Г. рекомендуется транспортировать в пакетах из полиэтилена, к-рый плохо смачивается расплавом Г.

Произ-во Г. в капиталистич. странах ок. 50 т/год (1980).

Существование Г. было предсказано Д. И. Менделеевым в 1871, элемент открыл и выделил П. Э. Лекок де Буабодран в 1875.

Лит.: Шека И. А., Чаус И. С., Митюрева Т. Т., Галлий, К., 1963; Еремин Н. И., Галлий, М., 1964; Рустамов П. Г., Халькогениды галлия, Баку, 1967; Дымов А. М., Савостин А. П., Аналитическая химия галлия, М., 1968; Иванова Р. В., Химия и технология галлия, М., 1973; Коган Б. И., Верщковская О. В., Славиковская И. М., Галлий. Геология, применение, экономика, М., 1973; Яцейко С. П., Галлий. Взаимодействие с металлами, М., 1974; Процессы экстракции и сорбции в химической технологии галлия, Алма-Ата, 1985; Химия и технология редких и рассеянных элементов, под ред. К. А. Большакова, 2 изд., т. 1, М., 1976, с. 223–44; Федоров П. И., Мохосоев М. В., Алексеев Ф. П., Химия галлия, индия и таллия, Новосиб., 1977.

П. И. Федоров.

ГАЛЛИЙОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь Ga—C; общая ф-ла GaR_nX_{3-n}, где R = Alk, Ar; X = = Hal, OH и др.; n = 1–3. Различают симметричные, или полные, Г.с. (n = 3) и несимметричные, или смешанные (см. табл.). Известны также Г. с. типа $MGaR_nH_{4-n}$, где M – щелочной металл, n = 1–4.

Соед. $GaAlk_3$ – бесцв. жидкости, чувствительные к O_2 и влаге воздуха; $Ga(CH_3)_3$ и $Ga(C_2H_5)_3$ на воздухе самовоспламеняются, остальные дымят. $GaAr_3$ – кристаллич. в-ва, окисляющиеся труднее, чем $GaAlk_3$. В жидком и газообразном состояниях $Ga(CH_3)_3$ мономерен [в отличие от димерного $Al(CH_3)_3$], GaR_2Hal и $GaRHal_2$ в парах и в р-ре димерны. Все Г. с. растворяются в орг. р-рителях.

Г. с. менее реакционноспособны, чем алюминийорг. соединения. GaR_3 гидролизуются холодной водой до GaR_2OH, горячей – до $GaR(OH)_2$. Под действием галогенов и галогеноводородов Г. с. полностью деалкилируются. С аминами, эфирами, а также с электронодонорными соед. элементов V и VI групп образуют комплексные соединения; наиб. изучены комплексы типов $Ga(CH_3)_3 \cdot ЭR_3$ и $Ga(CH_3)_3 \cdot Э'R_2$, где Э = N, P, As, Sb; Э' = O, S, Se, Te.

СВОЙСТВА ГАЛЛИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединение	Мол. м.	Т. пл., °C	Т. кип., °C
Триметилгаллий $Ga(CH_3)_3$	114,83	– 15,8	55,7
Триэтилгаллий* $Ga(C_2H_5)_3$	156,91	– 82,5	142
Трифенилгаллий $Ga(C_6H_5)_3$	301,04	166	—
Эфират триметилгаллия $Ga(CH_3)_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	188,95	– 76	98,3

* Плотн. 1,0576 г/см³ (30°C).

Осн. способы получения GaR_3: взаимод. алкилгалогенида со сплавом или смесью Ga и Mg; алкилирование галогенида Ga орг. соединениями Li, Mg, Zn, Al; р-ция металлич. Ga с ртутьорг. соединениями. Несимметричные Г. с. образуются, напр., при взаимод. GaR_3 с GaX_3, галогенами и галогеноводородами. $MGaR_4$ м. б. получены р-цией GaR_3 со щелочными металлами, $MGaR_3H$ – из GaR_3 и гидридов щелочных металлов.

Г. с., в отличие от алюминийорг. соед., как катализаторы полимеризации используются редко, гл. обр. из-за того, что стоимость Ga существенно выше, чем Al. Перспективно применение Г. с. для получения полупроводниковых материалов, напр. *галлия арсенида.*

Лит.: Несмеянов А. Н., Соколик Р. А., в кн.: Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий, под ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова, М., 1964, с. 386–400; Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений, под ред. Г. А. Разуваева, М., 1981, с. 221–23, 310–16; Tanaka T., «J. Organometallic Chem.», 1982, v. 227, p. 289–99.

В. И. Брегадзе.

ГА́ЛЛИЯ АНТИМОНИ́Д (стибнид галлия) GaSb, светло-серые кристаллы с металлич. блеском, решетка кубическая типа сфалерита (a = 0,609593 нм); т. пл. 712 °C; плотн. 5,6137 г/см³ (20 °C); C_p^0 48,6 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 65,19 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 44,2 кДж/моль; S^0_{298} 76,17 Дж/(моль·К); при высоком давлении существует тетрагон. модификация; тройная точка: т-ра 385 °C, давл. 5,58 ГПа; температурный коэф. линейного расширения $6{,}7 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$; теплопроводность 35 Вт/(м·К) (27 °C); ε 15,69. Полупроводник; при 27 °C ширина запрещенной зоны 0,79 эВ, подвижность электронов 4000 см²/(В·с), дырок 800 см²/(В·с); эффективная масса электронов проводимости $m_e = 0{,}45m_0$ (m_0 – масса свободного электрона). Г. а. устойчив на воздухе и в воде, медленно взаимод. с минеральными к-тами и конц. р-рами щелочей.

Получают GaSb сплавлением Ga с 5%-ным избытком Sb в атмосфере H_2 в кварцевых или графитовых контейнерах, после чего GaSb гомогенизируют зонной плавкой. Монокристаллы выращивают по методу Чохральского в атмосфере H_2. Г. а. – полупроводниковый материал для СВЧ-диодов, транзисторов, микроволновых детекторов и др.

П. И. Федоров.

ГА́ЛЛИЯ АРСЕНИ́Д GaAs, темно-серые с фиолетовым оттенком и металлич. блеском кристаллы, решетка кубическая типа сфалерита (a = 0,565321 нм); т. пл. 1238 °C; плотн. 5,317 г/м³ (20 °C), жидкого 6,00 г/см³ (1238 °C); C_p^0 46,9 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 105,6 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 74,1 кДж/моль; S^0_{298} 64,27 Дж/(моль·К); температурный коэф. объемного расширения $5{,}93 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$ (0–252 °C); теплопроводность 150 Вт/(м·К) при 27 °C; ε 13,2. Полупроводник; при 27 °C ширина запрещенной зоны 1,428 эВ, подвижность электронов 8500 см²/(В·с), дырок 400 см²/(В·с); эффективная масса электронов проводимости $m_e = 0{,}065m_0$, дырок $m_p = 0{,}5m_0$ (m_0 – масса свободного электрона).

Устойчив к кислороду воздуха и парам воды до ~ 600 °C, медленно реагирует с H_2SO_4 и соляной к-той с выделением AsH_3, под действием HNO_3 пассивируется, р-рами щелочей разлагается.

Получают GaAs сплавлением Ga с As под давлением паров As (ок. 100 кПа). Монокристаллы выращивают методами зонной плавки, направленной кристаллизации под давлением паров As или вытягиванием по Чохральскому из-под слоя флюса B_2O_3 под давлением Ar (150 кПа). Эпитаксиальные пленки, а также мелкокристаллич. GaAs получают путем хим. транспортных р-ций с H_2 в кач-ве газа-носителя, напр.:

$$4GaAs + 4HCl \rightleftarrows 2GaCl + 4As + 2H_2 \quad (900 \rightarrow 750\,°C)$$

при этом GaAs получают в горячей зоне (900 °C) по р-ции:

$$2Ga + 2AsCl_3 + 3H_2 \rightarrow 2GaAs + 6HCl$$

Используют также процесс $Ga(C_2H_5)_3 + AsH_3 \rightarrow GaAs + 3C_2H_6$ (ок. 700 °C).

Пленки GaAs получают также из его р-ров в расплавленном Ga. Для легирования монокристаллов и пленок используют добавки Te, Se, S, Sn, Zn, Cd, Ge. Монокристаллы с высоким ρ (10^8–10^9 Ом·см) получают с использованием добавок Fe или Cr.

Г. а. – один из осн. полупроводниковых материалов для интегральных микросхем, фотоприемников, СВЧ- и фотодиодов, транзисторов, инжекционных лазеров, оптич. фильтров и модуляторов лазерного излучения, солнечных батарей и др.

Лит.: Арсенид галлия. Получение, свойства и применение, под ред. Ф. П. Касаманды и Д. Н. Наследова, М., 1973; Мильвидский М. Г., Пелевин О. В., Сахаров Б. А., Физико-химические основы получения разлагающихся полупроводниковых соединений. (На примере арсенида галлия), М., 1974.

П. И. Федоров.

ГА́ЛЛИЯ ГАЛОГЕНИ́ДЫ. Физ. свойства нек-рых Г. г. приведены в таблице. Трихлорид $GaCl_3$ – бесцв. кристаллы с триклинной решеткой [a = 0,694 нм, b = 0,684 нм, c = 0,682 нм, α 119,5°, β 90,8°, γ 118,8°, z = 1 (Ga_2Cl_6), пространств. группа $P\bar{1}$]. Молекулы димерны. Хорошо раств. в воде; из солянокислых р-ров экстрагируется в виде $HGaCl_4$ эфиром, бутилацетатом, трибутилфосфатом и др. орг. р-рителями; образует моногидрат (т. пл. 44,4 °C); гигроскопичен. Является сильной к-той Льюиса. Получают $GaCl_3$ хлорированием Ga при 80–200 °C с послед. перегонкой, ректификацией, а также зонной плавкой. Применяют его для получения Ga высокой чистоты и синтеза др. соединений Ga, а также как катализатор полимеризации; наполнитель нейтринных ловушек.

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ ГАЛЛИЯ

Показатель	GaF_3	$GaCl_3$	$GaBr_3$	GaI_3
Т. пл., °С	Выше 1000	77,8	122,5	213
Т. кип., °С	ок. 950*	200,5	278	345
Плотн., г/см³	4,47	2,47**	3.74	4,15
C_p^0, Дж/(моль·К)	78,7	87,5	—	—
$\Delta H^0_{пл}$, кДж/моль	—	11,5	11,7	16,5
$\Delta H^0_{исп}$, кДж/моль	188*	23,4	29,9	68,7
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	−1070	−525,4	−387	−239
S^0_{298}, Дж/(моль·К)	117	170	160	204

* Т-ра и ΔH^0 возгонки. ** Плотность жидкого 2,0536 г/см³.

Трифторид GaF_3 – бесцв. кристаллы; не раств. в воде; образует тригидрат (р-римость в H_2O 4,1% по массе при 25 °С). Не взаимод. с разб. минеральными к-тами, разлагается р-рами щелочей. На воздухе выше 200 °С образует GaOF, затем Ga_2O_3. Получают фторированием Ga, Ga_2O_3 или др. соединений Ga.

Трибромид $GaBr_3$ – белые кристаллы, триодид GaI_3 – желтые; по св-вам подобны $GaCl_3$. Получают действием паров соответствующего галогена на нагретый Ga.

Моногалогениды GaHal образуются при взаимод. паров $GaHal_3$ с Ga; при конденсации GaF и GaCl диспропорционируют на Ga и соотв. GaF_3 и $GaCl_3$. Для GaBr т. пл. 158 °С (с разл.), для GaI 270 °С (с разл.)

Дигалогениды [тетрагалогеногаллаты(III) галлия(I)] Ga_2Hal_4, или $Ga^I[Ga^{III}Hal_4]$, образуются при взаимод. Ga с $GaHal_3$ (Hal = Cl, Br, I). Дихлорид Ga_2Cl_4 – белые кристаллы; т. пл. 175 °С, т. кип. 595 °С; плотн. 2,4173 г/см³; ρ 2,22 Ом·см (20 °С); диамагнитен. Для дибромида Ga_2Br_4 т. пл. 166 °С, т. кип. 462 °С. Для дииодида Ga_2I_4 т. пл. 211 °С, т. кип. 469 °С.

Известны также Ga_3Br_7 (т. разл. 81 °С) и Ga_3Cl_7 (т. пл. 87 °С), имеющие строение $Ga^I[Ga^{III}_2Hal_7]$, и Ga_4Hal_6, или $Ga^I_2[Ga^{III}_2Hal_6]$ (Hal = Cl, Br).

Лит. см. при ст. *Галлий*. *П. И. Федоров.*

ГАЛЛИЯ ОКСИДЫ. Сесквиоксид Ga_2O_3 – белые кристаллы. Наиб. устойчива β-модификация с моноклинной решеткой типа θ-Al_2O_3 (a = 1,223 нм, b = 0,304 нм, c = = 0,508 нм, β 103,7°, z = 4, пространств. группа $C2/m$); т. пл. 1725 °С; плотн. 5,88 г/см³; C_p^0 92,18 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −1090 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 519 кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ 574 кДж/моль; S^0_{298} 85,1 Дж/(моль·К); ε 10,2; выше 1200 °С частично диссоциирует на Ga_2O и O_2; ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$(гПа) = 13,66 − − 26010/T(1530–1840 К). Полупроводник n-типа; ширина запрещенной зоны 4,6–4,7 эВ (27 °С). Не раств. в воде и орг. р-рителях. С минер. к-тами образует соли Ga, с р-рами щелочей – галлаты. После прокаливания выше 600 °С взаимод. только с расплавленными щелочами и гидросульфатами щелочных металлов. При спекании с оксидами или карбонатами др. металлов образует галлаты. Получают Ga_2O_3 прокаливанием $Ga(NO_3)_3$ или $Ga(OH)_3$ при 200–250 °С, затем в течение 12 ч при 600 °С. Применяют его для получения галлиево-гадолиниевого граната и др. соединений Ga.

Гемиоксид Ga_2O – темно-коричневое, серое или черное в-во; т. пл. ок. 650 °С, т. кип. ок. 725 °С; плотн. 4,77 г/см³ (20 °С); $\Delta H^0_{обр}$ твердого в-ва −356 кДж/моль; для газа C_p^0 48,2 Дж/(моль·К), $\Delta H^0_{обр}$ −85,9 кДж/моль; S^0_{298} 284 Дж/(моль·К). Устойчив в сухом воздухе при 20 °С, в отсутствие O_2 и паров H_2O – до 600 °С. В интервале 700–1000 °С легко диспропорционирует на Ga и Ga_2O_3, в парах выше 1000 °С не диспропорционирует. Ур-ние температурной зависимости давления пара над смесью Ga_2O_3 с Ga: $\lg p$(гПа) = 11,90 − 13490/T(1000–1100 К). Ga_2O – сильный восстановитель, легко окисляется при нагр.; медленно взаимод. с разб. к-тами, энергично – с концентрированными. М. б. получен нагреванием Ga в атмосфере CO_2 или паров H_2O (в присут. H_2), а также восстановлением Ga_2O_3 галлием с послед. сублимацией в вакууме. Ga_2O – промежут. соед. при получении эпитаксиальных пленок GaAs и GaP с помощью хим. транспортных р-ций.

В парах при высоких т-рах наблюдался оксид GaO.

Лит. см. при ст. *Галлий*. *П. И. Федоров.*

ГАЛЛИЯ ФОСФИД GaP, оранжевые или зеленовато-желтые кристаллы с алмазным блеском; решетка кубическая типа сфалерита (a = 0,54495 нм); т. пл. 1790 °С; плотн. 4,1297 г/см³, жидкого 4,6 г/см³ (1790 °С); C_p^0 44,0 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −102,6 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 122,4 кДж/моль; S^0_{298} 51,9 Дж/(моль·К); температурный коэф. линейного расширения $5{,}78\cdot10^{-6}$ K^{-1}; теплопроводность 110 Вт/(м·К) при 27 °С; ε 10,2. Полупроводник; при 27 °С ширина запрещенной зоны 2,25 эВ; подвижность электронов 300 см²/(В·с), дырок 150 см²/(В·с).

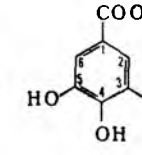
Г. ф. устойчив к действию кислорода воздуха до ~700 °С, не взаимод. с водой, практически не реагирует с H_2SO_4 и соляной к-той, медленно взаимод. при нагр. с азотной и фтористоводородной к-тами, царской водкой, разлагается р-рами щелочей при нагревании с выделением PH_3.

В виде плотного слитка GaP получают сплавлением Ga с P под давлением паров P, в виде пористого слитка – действием PH_3 на расплав Ga. Монокристаллы выращивают методами зонной плавки или вытягиванием по Чохральскому из-под флюса B_2O_3 под давлением Ar, небольшие монокристаллы – из р-ров GaP в расплаве Ga. Порошкообразный GaP получают восстановлением $GaPO_4$ водородом или CO при 800–1000 °С. Эпитаксиальные пленки GaP наносят аналогично пленкам *галлия арсенида*. Для легирования монокристаллов и пленок GaP используют добавки Te, Se, S, Sn, Zn, Cd, Ge.

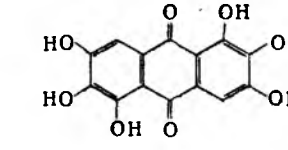
GaP – полупроводниковый материал для светодиодов, солнечных батарей, датчиков Холла, оптических фильтров и др.

Лит.: [Марина Л. И., Нашельский А. Я.], Фосфид галлия, М., 1965; Фосфид галлия, Кишинев, 1969. *П. И. Федоров.*

ГАЛЛОВАЯ КИСЛОТА́ (3,4,5-тригидроксибензойная к-та), мол. м. 170,11. Существует в виде моногидрата, обезвоживающегося при 100–120 °С; бесцв. кристаллы, темнеющие на свету; т. пл. 220 °С (лабильная модификация), 240 °С (с разл.; стабильная модификация); d_4^6 1,694; $\Delta H^0_{возг}$ 74,21 кДж/моль; pK_a 4,40 (25 °С). Р-римость (г в 100 мл р-рителя): в воде – 1,16 (25 °С), 33 (100 °С); этаноле – 27,2 (25 °С); эфире – 2,5 (15 °С).



Обладает всеми св-вами гидроксикарбоновых к-т (см. *Оксикислоты*). Наиб. реакционноспособна ОН-группа в положении 4; напр., при метилировании диметилсульфатом в присут. 2 молей NaOH образуется 3,5-дигидрокси-4-метоксибензойная к-та, а в присут. 5 молей NaOH – 3,4,5-триметоксибензойная к-та. Г. к. восстанавливает, напр., соли Au и Ag до металлов, Fe^{2+} до Fe^{3+}. *Щелочные соли* Г. к. под действием O_2 темнеют. Сухой перегонкой над пемзой в токе CO_2 при 190–215 °С Г. к. декарбоксилируется до пирогаллола. При нагр. ее с конц. H_2SO_4 образуется гексагидроксиантрахинон (руфигалловая к-та):



Г. к. в виде сложных эфиров содержится в танниах чернильных орешков (галлов), растений сумаха и чая, а также дубовой коры. Получают ее щелочным или ферментативным гидролизом таниинов.

Цветная р-ция: *сине-черное окрашивание* с $FeCl_3$. Г. к. применяют в произ-ве пирогаллола, лек. в-в, красителей (галлофлавина, антрагаллола и др.), как реагент для отделения и фотометрич. определения Bi(III) и Ce(III), как цвето-

образующую компоненту в термочувствит. копировальных бумагах. Сложные эфиры Г. к.–антиоксидаиты жиров и масел.

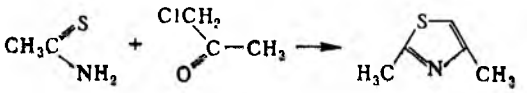
Г. к. открыта К. Шееле в 1786 в вытяжках из чернильных орешков. *Н. Н. Артамонова.*

ГАЛОГЕНАЛЬДЕГИ́ДЫ И ГАЛОГЕНКЕТО́НЫ. По взаимному расположению карбонильной группы и атома галогена в молекуле различают α-, β-, γ-Г. и г. и т. д. Они вступают в р-ции, свойственные как галогензамещенным углеводородам, так и карбонильным соединениям. Влияние карбонильной группы на атом галогена зависит от его положения в молекуле. Так, облегчается нуклеоф. замещение галогена в α-положении (ур-ние 1); при действии оснований обычно легко отщепляется галогеноводород от соединений, содержащих атом галогена в β-положении (2):

$$ClCH_2COC_6H_5 \xrightarrow{KI} ICH_2COC_6H_5 \quad (1)$$

$$ClCH_2CH_2COC_2H_5 \xrightarrow{C_6H_5N(CH_3)_2} CH_2{=}CHCOC_2H_5 \quad (2)$$

С нек-рыми бифункциональными соединениями Г. и г. образуют гетероциклы:



(3)

α,β-Неиасыщеиные Г. и г. с атомом галогена в β-положении способны перегруппировываться вследствие миграции атомов галогена и кислорода:

$$CCl_2{=}CHCHO \xrightarrow{100\,^\circ C} ClCOCH{=}CHCl \quad (4)$$

Для Г. и г. с атомом галогена в α-положении характерны *Перкова реакция*, *Дарзана реакция*, перегруппировка Фаворского (см. *Фаворского реакции*).

Накопление атомов галогена в α-положении приводит к увеличению электроф. реакц. способности карбонильной группы. Это способствует образованию устойчивых аддуктов Г. и г. со слабыми нуклеофилами (ур-ния 5,6), а также ослаблению связи между карбонильным и галогенированным атомами углерода, вследствие чего при действии оснований наблюдается галоформное расщепление (7):

$$PhCHClCCl_2CHO \xrightarrow{AcNH_2} PhCHClCCl_2\,\underset{\displaystyle NHAc}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}H}} \quad (5)$$

$$CBr_3CHO + CH_2{=}C(OR)_2 \longrightarrow \underset{\displaystyle O\text{——}CH\text{—}CBr_3}{\overset{\displaystyle CH_2\text{—}C(OR)_2}{\overset{|}{\underset{|}{}}}} \quad (6)$$

$$CCl_3COCCl_3 \xrightarrow{RNH_2} CCl_3CONHR + CHCl_3 \quad (7)$$

Методы получения Г. и г.: введение галогена в карбонильное соед. (ур-ния 8–11); создание альдегидной или кетогруппы посредством окисления (12, 13), восстановления (14), гидролиза (15); одиовремеи. введение галогена и карбонильной группы (16) (см. также *Кондакова реакция*); изомеризация галогенсодержащих оксиранов (17):

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow[H^+ \text{ или } HO^-]{Br_2} CH_3COCH_2Br \quad (8)$$

$$CH_3COCH_2OH \xrightarrow{HCl} CH_3COCH_2Cl \quad (9)$$

$$RCOCH_2NH_2 \xrightarrow{HF} RCOCH_2F \quad (10)$$

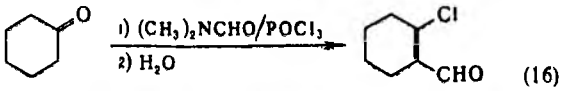
$$CH_2{=}CHCHO \xrightarrow{HBr} BrCH_2CH_2CHO \quad (11)$$

$$RCH(OH)CCl_3 \xrightarrow[AcOH/H_2SO_4]{Cr_2O_3} RCOCCl_3 \quad (12)$$

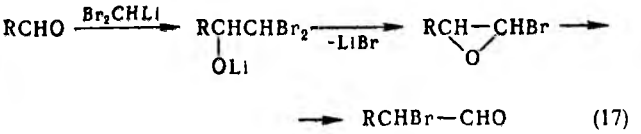
$$(CF_3)_2C{=}CF_2 \xrightarrow{KMnO_4} (CF_3)_2C{=}O \quad (13)$$

$$CF_3COOH \xrightarrow{LiAlH_4} CF_3CHO \quad (14)$$

$$BrCH_2CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{H_2SO_4} BrCH_2CHO \quad (15)$$



(16)



(17)

Г. и г. используют для синтеза гетероциклич. соединений, производных диарилметанов, фосфорорг. инсектицидов и др. См. также *Гексафторацетон*, *Полифторкетоны*, *Хлораль*.

Лит.: Бретгль Р., в кн.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 551–52; Уоринг А. Дж., там же, с. 594–99. *Е. М. Рохлин.*

ГАЛОГЕНАНГИДРИДЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ (ацилгалогениды), орг. соед. общей ф-лы RC(O)Hal. Жидкие или твердые в-ва (см. табл.), устойчивые в нормальных ус-

ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ ГАЛОГЕНАНГИДРИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Показатель	CH_3COF	CH_3COCl	CH_3COBr	CH_3COI	C_6H_5COCl
Т. пл., °С	– 60	–112,86	– 96	< – 80	– 0,5
Т. кип., °С	20,5	51,8	76,7	104	197,2
d_4^{20}	0,993	1,1051	1,663	2,067	1,2113
n_D^{20}	—	1,3871	1,4537	1,5491	1,5537
Энергия диссоциации связи С—Hal; кДж/моль	472,2	313,3	258,1	187,7	305,8
Характеристич. частоты в ИК-спектре, $см^{-1}$					
$\nu C{=}O$	1867	1820	1826	1808	1771
$\nu C{-}C$	1185	1106	1089	1075	1209
$\nu C{-}Hal$	832	605	563	542	873
$\lambda_{макс}(\varepsilon_1)$ в УФ-спектре, нм					
переход $n \to \pi^*$	205 (37)	241 (38)	250 (94)	—	282 (2250)
переход $\pi \to \pi^*$	< 180	< 180	< 180	—	241 (27200)

ловиях (у муравьиной к-ты устойчив только фторангидрид). Г. к. к.–сильные электроф. агенты; их электрофильность возрастает в ряду $COF < COCl < COBr < COI$, однако практич. значение имеют в осн. хлорангидриды и в меньшей степени–бромангидриды. При взаимод. Г. к. к. с нуклеофилами образуются продукты ацилирования последних:

$$RCOHal + HA \to RCOA + HHal,$$

где A = OH, OR, NH_2, NHR, NR_2, SH, SR, CN.

В присут. к-т Льюиса Г. к. к., дающие с ними комплексы, ацилируют ароматич. и гетероароматич. соединения с образованием кетонов (р-ция Фриделя–Крафтса), присоединяются к олефинам и апетиленам, образуя соотв. β-галогенкетоны и β-галогенвинилкетоны (р-ция Кондакова). Ввви-

ду нестойкости галогенангидридов муравьиной к-ты ароматич. углеводороды формилируют смесью CO с HCl, образующими хлористый формил in situ (р-ция Гаттермана – Коха).

Г. к. к. восстанавливаются H_2 на палладиевом или никелевом катализаторе в альдегиды (р-ция Розенмунда), комплексными гидридами металлов – в спирты. При действии третичных аминов на Г. к. к., имеющие в α-положении хотя бы один атом H, образуются кетены, что используется, в частности, при получении макроциклич. кетонов из дигалогенангидридов дикарбоновых к-т. О р-ции с диазометаном см. *Арндта – Айстерта реакция*.

Получают Г. к. к. действием на карбоновые к-ты или их ангидриды тионилхлорида или тионилбромида (иногда в присут. ДМФА или гексаметилфосфотриамида), галогенидов P, хлорсульфоновой к-ты. Если к-та (напр., непредельная) чувствительна к действию выделяющегося в этих р-циях HHal, используют р-цию с трифенилфосфином в р-ре CCl_4 (для получения хлорангидридов) или с др. галогенангидридами, напр. оксалилхлоридом. Применяется также введение группы COHal в непредельные соед. с помощью фосгена, карбонилирование галогензамещенных углеводородов, частичный гидролиз соед., содержащих трихлорметильную группу, и хлорирование ароматич. альдегидов хлоридом серы S_2Cl_2. Бром-, иод- и фторангидриды получают также действием на хлорангидриды соответствующих галогеноводородов или их солей.

Для обнаружения и количеств. определения Г. к. к. превращают в карбоновые к-ты или их производные (амиды, эфиры, гидроксамовые к-ты), к-рые и анализируют.

Р-цией дигалогенангидридов дикарбоновых к-т с диаминами и дигидроксисоединениями (напр., гликолями, двухатомными фенолами) получают соотв. полиамиды и сложные полиэфиры.

Г. к. к. сильно раздражают слизистые оболочки и кожу. Для галогенангидридов низших алифатич. карбоновых к-т ПДК 0,1–0,3 мг/м³, для бензоилхлорида – 5,0 мг/м³.

Лит.: The chemistry of acyl halides, ed. by S. Patai, L. – N. Y., 1972.

Д. В. Иоффе.

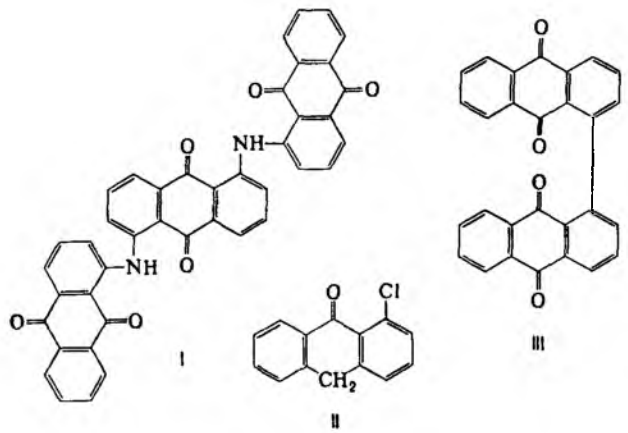
ГАЛОГЕНАНТРАХИНОНЫ. Практич. применение нашли *моно-*, *нек-рые ди-*, *три-* и *тетрахлорантрахиноны*. Г. – кристаллы от бледно-желтого до желтого цвета (см. табл.); не раств. в воде, трудно раств. в спирте, раств. в нитробензоле, уксусной к-те, пиридине, хлороформе, конц. H_2SO_4 (с углублением окраски); см. *Цветность органических соединений*.

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНАНТРАХИНОНОВ

Положение галогена в ядре антрахинона	Мол. м.	Т. пл., °С	$\lambda_{макс}$ (в спирте), нм
1-Хлор* (α-хлор)	242,66	166	333
2-Хлор** (β-хлор)	242,66	210	323
1,5-Дихлор	277,11	252	344
1,8-Дихлор	277,11	203	341
1,4,5-Трихлор	311,56	258	—
1,4,5,8-Тетрахлор	346,01	342	—
1-Бром	287,12	188	337
2-Бром	287,12	210	327
1-Иод	334,10	205	340

* Ннж. КПВ 79 г/м³. ** Ннж. КПВ 10,4 г/см³.

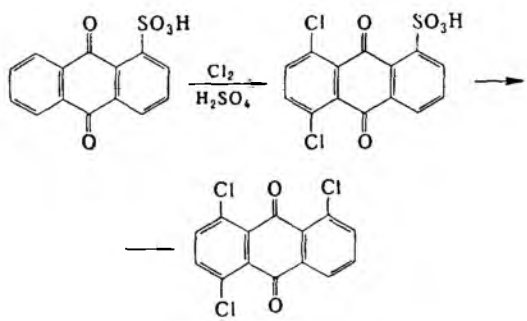
Атомы галогена Г. замещаются на амино-, гидрокси-, алкокси-, арилокси-, арилтиогруппы в более мягких условиях, чем галогены др. ароматич. соединений, причем атомы галогена в α-положениях замещаются легче, чем в β-положениях, а атомы иода и брома легче, чем хлора. Благодаря этому из Г. получают разнообразные замещенные антрахинона, имеющие пром. и препаративное значение. 1-Г., 1,5-дигалогенантрахинон (1,5-Д.), 1,4,5-тригалогенантрахинон и 1,4,5,8-тетрагалогенантрахинон (1,4,5,8-Т.) при взаимод. с аминоантрахинонами в присут. Cu или ее солей и щелочных агентов (карбонатов и ацетатов щел. металлов, MgO) образуют соотв. моно-, ди-, три- и тетраантримиды (напр., 1,5-диантримид; ф-ла I) – кубовые красители и промежут. продукты в синтезе фталоилкарбазолов (см. *Полициклические кубовые красители*).



I II III

2-Г. при аммонолизе под давлением и 200–205 °C образуют 2-аминоантрахинон – промежут. продукт в синтезе кубовых красителей. 1,5-Д. и 1,8-Д. реагируют с *п*-толуидином, превращаясь в соответствующие ди-*п*-толуидиноантрахиноны – жирорастворимые фиолетовые красители. 1-Хлорантрахинон при восстановлении Al в H_2SO_4 или Sn и HCl в CH_3COOH образует соотв. 1-хлорантрон (ф-ла II) или 4-хлорантрон; в кипящем нитробензоле в присут. порошка Cu превращ. в 1,1′-диантрахинонил (III); при нитровании образует 4-нитро-1-хлорантрахинон; при сульфировании 20%-ным олеумом при 160 °C – смесь антрахинон-6-. и антрахинон-7-сульфокислот. Нитрование 1,5- и 1,8-дихлорантрахинонов приводит соотв. к 4,8-динитро-1,5-дихлор- и 4,5-динитро-1,8-дихлорантрахинонам. 2-Г. при щелочном плавлении в присут. окислителя (KNO_3) превращ. в 1,2-дигидроксиантрахинон (*ализарин*). Сульфирование 1,5- или 1,8-дихлорантрахинонов в присут. Hg дает соотв. 1,5-дихлорантрахинон-4,8- и 1,8-дихлораитрахинон-4,5-дисульфокислоты, применяемые в синтезе 1,4,5,8-Т.

α-Замещенные 1-хлор-, 1,5- и 1,8-дихлорантрахиноны в пром-сти и лаборатории получают взаимод. соотв. моно- или дисульфокислот антрахинона с $NaClO_3$ или газообразным Cl_2 в среде разб. HCl в присут. NH_4Cl при 95–100 °C. 1,4,5-Трихлорантрахинон получают хлорированием антрахинон-1-сульфокислоты газообразным Cl_2 в H_2SO_4 до 5,8-дихлорантрахинон-1-сульфокислоты с послед. заменой сульфогруппы на хлор таким же способом, каким получают 1-хлорантрахинон:



1,4,5,8-Тетрахлорантрахинон синтезируют взаимод. 1,8-дихлорантрахинон-1,5- или 4,5-дихлорантрахинон-1,8-дисульфокислот с $KClO_3$ при кипячении в среде разб. HCl или непосредственно хлорированием антрахинона в олеуме.

2-Хлорантрахинон получают конденсацией по Фриделю–Крафтсу фталевого ангидрида с хлорбензолом в присут. $AlCl_3$ при 45–50 °С с послед. разложением реакц. комплекса водой, отгонкой хлорбензола и фильтрацией 4-хлорбензоилбензойной к-ты, к-рую подвергают циклизации в 15%-ном олеуме при 130 °С. Этим способом в лаборатории м. б. получены другие Г. конденсацией соответствующих хлорфталевых ангидридов с бензолом или галогенбензолами. Напр., 1,4,5-трихлорантрахинон синтезируют р-цией 3-хлорфталевого ангидрида с *п*-дихлорбензолом с послед. циклизацией.

1- и 2-Бромантрахиноны синтезируют только в лаборатории. Первый получают взаимод. антрахинон-1-сульфокислоты с Br_2 при 200–220 °С, второй – р-цией Зандмейера из диазотированного 2-аминоантрахинона, а также аналогично 2-хлорантрахинону – из фталевого ангидрида и бромбензола с послед. циклизацией. 1-Иодантрахинон получают взаимод. диазотированного 1-аминоантрахинона с KI.

Лит.: Ворожцов Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 4 изд., М., 1955; Эфрос Л. С., Горелик М. В., Химия и технология промежуточных продуктов, Л., 1980. *С. И. Попов.*

ГАЛОГЕНЗАМЕЩЁННЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ, орг. соед., в молекулах к-рых содержатся атомы галогенов, связанные с углеводородными радикалами (алифатич., ароматич. и алициклическими). В зависимости от характера радикала, у к-рого находится атом галогена, в алифатич. ряду различают первичные, вторичные и третичные Г. у., напр.:

RCH_2X *Первичный* R_2CHX *Вторичный* R_3CX *Третичный*

(здесь и ниже X – атом галогена).

По номенклатуре ИЮПАК назв. Г. у. производят от назв. углеводородов с указанием места замещения галогеном: $CH_3CHClCH_3$ – 2-хлорпропан, $CH_2ClCH_2CHBrCH_3$ – 3-бром-1-хлорбутан, CCl_3Br – бромтрихлорметан, $C_6H_5CF_3$ – трифторметилбензол, $C_6H_3Cl_3$ – 1,2,3-, 1,2,4- или 1,3,5-трихлорбензол, C_6H_4FCl – *о*-, *м*- или *п*-фторхлорбензол.

Назв. моно- и нек-рых дигалогензамещенных углеводородов алифатич. и алициклич. рядов производят также от назв. соответствующих углеводородных радикалов с прибавлением слов хлористый (хлорид), бромистый (бромид) и т. д., напр. хлористый изопропил $CH_3CHClCH_3$, метилиодид CH_3I, фтористый изопропилиден $CH_3CF_2CH_3$, циклогексилхлорид $C_6H_{11}Cl$, бензилхлорид $C_6H_5CH_2Cl$. Для некрых Г. у. приняты тривиальные названия, напр. хлороформ $CHCl_3$, хлоропрен $CH_2{=}CClCH{=}CH_2$, гексахлоран $C_6H_6Cl_6$. Полностью галогенированные углеводороды (все атомы Н замещены атомами галогена) наз. пергалогенированными (напр., перхлорированными, перфторированными).

Свойства. Физ. свойства нек-рых Г. у. приведены в таблице. Т-ры кипения и плотность алифатич. Г. у. с одинаковым числом атомов С уменьшаются в ряду: первичные > > вторичные > третичные. С увеличением числа атомов галогена в молекуле т-ры кипения и плотность возрастают. Г. у., содержащие при одном атоме углерода 2 или 3 атома галогена, всегда имеют более низкие т-ры плавления и кипения, плотность, чем аналогичные им соед. с тем же числом атомов галогена, но при разл. углеродных атомах. Г. у. изостроения также имеют более низкие т-ры кипения и плотность, чем Г. у. нормального строения с тем же числом атомов С и галогена.

В чистом состоянии все Г. у. бесцветны. Иодистые соед. быстро приобретают красную или коричневую окраску из-за незначит. разложения под действием света. Низшие Г. у. обладают сладковатым запахом. В воде почти не раств., со многими орг. р-рителями (эфиром, спиртом и др.) смешиваются в любых соотношениях.

Обычно иод подвижнее брома, а бром – хлора, что обусловлено величиной энергии (кДж/моль) связей C—X: 443 (C—F), 328 (C—Cl), 276 (C—Br), 240 (C—I). Фториды по своим св-вам заметно отличаются от остальных Г. у. (см. *Фторорганические соединения*). В пром-сти чаще применяют хлориды вследствие большего распространения хлора в природе и более легкого и экономически целесообразного получения хлорпроизводных углеводородов.

Одна из наиб. характерных р-ций Г. у. – нуклеоф. замещение. Так, при взаимод. с H_2O и слабыми р-рами щелочей они образуют спирты, с алкоголятами – простые эфиры, с солями карбоновых к-т – сложные эфиры, с NaCN – нитрилы и т. д. Атом галогена у углерода при двойной связи (в т. ч. и в ароматич. Г. у.), напр. в винилхлориде, хлорбензоле и подобных им соединениях, связан очень прочно и с трудом вступает в р-ции нуклеоф. замещения. В отличие

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

X	CH_3X			CH_2X_2			CHX_3			CX_4		
	Т пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}
F	– 141,8	– 78,4	0,8428 (– 60°С)	– 136	51,6	0,909	– 160	– 82,2	1,52 (100°С)	– 184	– 129/754 мм рт. ст.	1,317 (– 80°С)
Cl	– 96,7	– 23,76	0,912	– 96,7	40,1	1,325	– 63,5	61,2	1,489	– 22,96	76,75	1,595
Br	– 93,6	3,56	1,6755	– 52,55	97,0	2,4970	8,3	149,5	2,8899	90–91	189–190	3,273 (18°С)
I	– 66,45	42,4	2,279	6,1	182	3,3254	123	218	4,008	140–171 (с разл.)	130–140/1–2 мм рт. ст. (сублимируется)	4,23

	CH_3CH_2X			$CH_3CH_2CH_2X$			$CH_3CH_2CH_2CH_2X$			$CH_3(CH_2)_3CH_2X$		
F	– 143,2	– 37,7	0,818 (– 37°С)	– 159	2,5	0,7956	– 134	32,5	0,7789	– 120	62,8	0,7907
Cl	– 138,3	12,27	0,880	– 122,8	46,6	0,891	– 123,1	78,44	0,886	– 99	106	0,882
Br	– 118,6	38,40	1,4604	– 109,85	71,0	1,3537	– 111,9	101,6	1,2585	– 88	129	1,219
I	– 108	72,3	1,9358	– 101,3	102,45	1,7489	– 103	130,53	1,6154	– 85,6	157	1,5161

	CH_3CHXCH_3			$(CH_3)_3CX$			C_6H_5X			$C_6H_5CH_2X$		
F	—	—	—		12,1	—	– 41,9	85,0	1,024	– 35	139,9	1,0228 (25°С)
Cl	– 117,18	35,7	0,862	– 28,5	51	0,846	– 45,58	131,7	1,1063	– 39	179,3	1,026 (18°С)
Br	– 89,0	59,3	1,3138	– 16,2	73,25	1,2209	– 30,6	156,02	1,4951	– 4	198	1,438 (22°С)
I	– 90,1	89,45	1,7033	– 38,20	100 (с разл.)	1,5445	– 31,4	188,6	1,832	24	226 (с разл.)	1,733 (25°С)

от этого, атом галогена у группы CH_2, соседней с двойной связью или бензольным кольцом (аллильное или бензильное положение), очень подвижен и легко поддается замещению. Г.у. взаимод. с NH_3 в спиртовом р-ре или газовой фазе, образуя в зависимости от условий первичные, вторичные и третичные амины, а также четвертичные аммониевые соли. При гидролизе дигалогенидов типа $RCHX_2$ или RCX_2R' образуются соотв. альдегиды или кетоны, тригалогенидов RCX_3 – карбоновые к-ты.

Под действием конц. р-ров щелочей от Г.у. отщепляется HX и образуются олефины, напр. $CH_3CH_2Cl \rightarrow CH_2{=}CH_2 + HCl$; в случае моно-, ди- и тригалогенметанов – карбены, напр. $CHCl_3 \rightarrow :CCl_2 + HCl$ (см. *Дегидрогалогенирование*). Углеводороды с атомами галогена у соседних атомов C под действием Zn в спиртовой среде подвергаются *дегалогенированию* с образованием ненасыщ. соед., напр.:

$$RCHBrCH_2Br + Zn \rightarrow RCH{=}CH_2 + ZnBr_2$$

$$CHCl_2CHCl_2 + 2Zn \rightarrow CH{\equiv}CH + 2ZnCl_2$$

Если галогены расположены у удаленных друг от друга атомов C, часто образуются циклич. соед., напр.:

$$CH_2BrCH_2CH_2Br + Zn \longrightarrow H_2C{-}CH_2 \;(CH_2) + ZnBr_2$$

Алифатич. моногалогениды вступают с Na в *Вюрца реакцию*; аналогичным образом Na взаимод. с арилгалогенидами, превращающимися в производные бифенила (Вюрца – Фиттига р-ция).

При действии Mg или Li на Г.у. в эфире или ТГФ образуются магнийорг. (Гриньяра реактивы) или литийорг. соединения (напр., CH_3MgI, C_4H_9Li, C_6H_5Li), широко применяемые в орг. синтезе.

В молекулах Г.у. можно заместить на водород один, два и т.д. или все атомы галогена с образованием соответствующего углеводорода или с разрывом связи C—C. При гидрировании ненасыщ. Г.у. часто происходят одновременно присоединение H_2 и замещение галогена, напр.:

$$ClCH{=}CHCl \xrightarrow{H_2} CH_2{=}CHCl \xrightarrow{H_2} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H_2} CH_3CH_3$$

$$ClCH{=}CHCl \xrightarrow{H_2} ClCH_2CH_2Cl \xrightarrow{H_2} CH_3CH_2Cl \xrightarrow{H_2} CH_3CH_3$$

Насыщенные алифатич., а также ароматич. Г.у., особенно монопроизводные, достаточно устойчивы к действию окислителей, и только в жестких условиях (облучение УФ-светом, повыш. т-ра и др.) они окисляются до HX, X_2, H_2O, CO и CO_2; хлориды – также до $COCl_2$. Ненасыщ. Г.у. легко реагируют с O_2, O_3, HNO_3, $KMnO_4$, орг. надкислотами с образованием разл. кислородсодержащих соед.; напр., действием надкислот получают эпоксидные соед. или гликоли. Промежут. продукты при окислении O_2 – неустойчивые пероксиды.

Алифатич., алициклич. и арилалифатич. (особенно бензильного типа) Г.у. используют для алкилирования, в т.ч. и ароматич. углеводородов, в присут. к-т Льюиса, напр. $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 (см. *Фриделя – Крафтса реакция*):

$$C_6H_5CH_2 \xrightarrow{CH_3X} C_6H_6 \xrightarrow{CX_4} (C_6H_5)_3CX$$

$$C_6H_6 \xrightarrow{CH_2X_2} C_6H_5CH_2C_6H_5 \qquad C_6H_6 \xrightarrow{CHX_3} (C_6H_5)_3CH$$

Г.у. в условиях р-ции Фриделя – Крафтса легко присоединяются к олефинам, а также к ненасыщ. Г.у.:

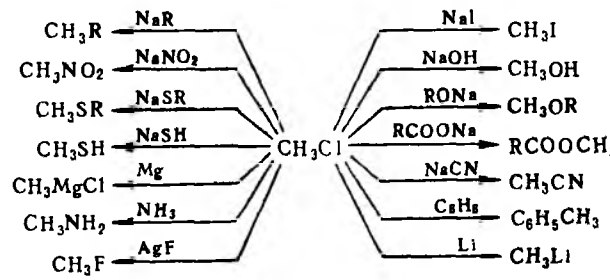
$$>C{-}X + >C{=}C< \longrightarrow -C{-}C{-}C{-}X$$

$$>C{-}X + >C{=}CX_2 \longrightarrow -C{-}C{-}CX_3$$

Хлор- и бромуглеводороды способны участвовать в р-циях теломеризации:

$$CCl_4 + nCH_2{=}CH_2 \rightarrow CCl_3{-}[CH_2{-}CH_2]_n{-}Cl$$

Разнообразная реакц. способность Г.у. на примере CH_3Cl показана на схеме (R – алифатич., алициклич. или ароматич. радикал):

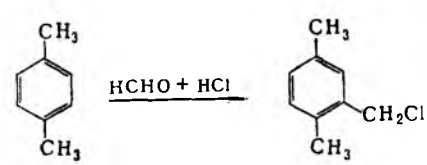


Из приведенных на схеме р-ций для ароматич. Г.у. характерны р-ции с Mg, Li и NaR; р-ции с $NaNO_2$, AgF, NaI и RCOONa вообще не протекают, остальные осуществляются только в жестких условиях.

Получение и применение. Способы получения зависят от типа углеводорода, природы галогена или галогенирующего агента. Наиб. распространенный метод получения Г.у. – *галогенирование*. При гидрогалогенировании по кратным связям углеводородов легче всего присоединяется HI, затем – HBr, труднее – HCl и HF. В пром-сти этим способом синтезируют такие важные продукты, как *винилхлорид, винилфторид, этилхлорид*, метилхлороформ (см. *Трихлорэтаны*) и др. Подробно см. в ст. *Гидрогалогенирование*. Метод обмена галогенов в Г.у. применяют преим. для получения фтористых и иодистых соединений (см. *Финкельштайна реакция*). Ароматич. Г.у. получают заменой аминогруппы, связанной с ядром, на галоген (см. *Зандмейера реакция, Гаттермана синтез* и *Шимана реакция*).

Нек-рые полигалогенсоединения можно получить присоединением $CHCl_3$ или CCl_4 к хлоролефинам в присут. $AlCl_3$, напр.: $CCl_2{=}CCl_2 + CHCl_3 \rightarrow CHCl_2CCl_2CCl_3$. В присут. пероксидов к CCl_4 присоединяется этилен; при этом в результате цепной р-ции образуются в-ва общей ф-лы $Cl{-}[CH_2CH_2]_n{-}CCl_3$ (см. *Теломеризация*).

Хлорметилированием ароматич. соединений, напр. CH_2O и соляной к-той в присут. $ZnCl_2$, получают бензилхлориды:



Г.у. находят широкое и разнообразное практич. применение. Многие из них – р-рители для обезжиривания металлич. поверхностей, хим. чистки, в различных хим. процессах (напр., *метиленхлорид, тетрахлорэтилен, трихлорэтилен, трихлорэтаны*, 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтан, *дихлорбензолы*). Фторхлорзамещенные метаны и этаны (напр., CCl_3F, CCl_2F_2, $CHClF_2$) – хладагенты для холодильных машин и наполнители для аэрозольных упаковок (см. *Хладоны*). Ряд непредельных Г.у. (*винилхлорид, винилиденхлорид, хлоропрен, тетрафторэтилен*) – мономеры для получения полимеров (напр., поливинилхлорида, политетрафторэтилена, хлоропренового каучука, разл. сополимеров). Многие Г.у. обладают сильным физиол. действием. Так, этилхлорид, иодоформ, хлороформ – обезболивающие средства в медицине. Нек-рые Г.у. (гексахлорциклогексан, гексахлор-

бутадиен, смесь дихлорпропанов и дихлорпропенов, называемая ДД, металлилхлорид, инсектицид ДДТ, гептахлор, дилор и др.) обладают сильными пестицидными св-вами. Гексахлор-*п*-ксилол – эффективное лечебное ср-во для борьбы с глистными заболеваниями печени с.-х. животных. Г. у., содержащие бром, – наиб. эффективные антипирены. Поскольку Г. у. легко вступают в разл. р-ции, их широко используют как исходные соед. для получения промышленно важных продуктов, напр.: метилхлорид и этилхлорид – в произ-ве тетраметил- и тетраэтилсвинца, кремнийорг. соед., метил- и этилцеллюлозы; аллилхлорид – в произ-ве эпихлоргидрина и глицерина; хлорбензол – в произ-ве фенола; дихлорэтан – этилендиамина, и т. д.

Для качеств. определения Г. у., как и для всех галогенсодержащих соед., применяется т. наз. *Бейльштейна проба*. Количеств. анализ галогенов в орг. соед. связан с отщеплением галогена с послед. определением галогенид-иона обычными методами. Р-ция осуществляется в мягких условиях, напр. действием Na в спирте (по Степанову), или в жестких при полной минерализации анализируемого в-ва (по Кариусу, в бомбе Парра и т. д.).

Лит.: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4 Aufl., Bd 5, Tl 3, Stuttg., 1962; Bd 5, Tl 4, Stuttg., 1960; Методы элементоорганической химии. Хлор. Алифатические соединения, под общ. ред. А. Н. Несмеянова, К. А. Кочешкова, М., 1973; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 2, N. Y., 1978, p. 245–71; v. 5, N. Y., 1979, p. 668–848.

Ю. А. Трегер.

ГАЛОГЕНИ́ДЫ, хим. соед. галогенов с др. элементами. К Г. обычно относят соед., в к-рых атомы галогена имеют большую электроотрицательность, чем др. элемент. Г. не образуют He, Ne и Ar. К простым, или бинарным, галогенидам $ЭX_n$ (n – чаще всего целое число от 1 у моногалогенидов до 7 у IF_7 и ReF_7, но м. б. и дробным, напр. $^7/_6$ у Bi_6Cl_7) относят, в частности, соли галогеноводородных к-т и *межгалогенные соединения* (напр., *галогенфториды*). Существуют также смешанные Г., *полигалогениды*, гидрогалогениды, оксогалогениды, оксигалогениды, гидроксогалогениды, тиогалогеииды и комплексные Г.

Степень окисления галогенов в Г. обычно равна -1, в межгалогенных соед. у Cl, Br, I она может быть $+1$, $+3$, $+5$, а у I в IF_7 $+7$.

По характеру связи элемент – галоген простые Г. подразделяют на ионные и ковалентные. В действительности связи имеют смешанный характер с преобладанием вклада той или иной составляющей. Г. щелочных и щел.-зем. металлов, а также многие моио- и дигалогениды др. металлов – типичные соли, в к-рых преобладает ионный характер связи. Большинство из них относительно тугоплавки и малолетучи, хорошо растворимы в воде; в водных р-рах почти полностью диссоциируют на ионы. Св-вами солей обладают также тригалогениды РЗЭ. Р-римость в воде ионных Г., как правило, уменьшается от иодидов к фторидам. Хлориды, бромиды и иодиды Ag^+, Cu^+, Hg^+ и Pb^{2+} плохо растворимы в воде.

Увеличение числа атомов галогенов в Г. металлов или отношения заряда металла к радиусу его иона приводит к повышению ковалентной составляющей связи, снижению р-римости в воде и термич. устойчивости Г., увеличению его летучести, повышению окислит. способности и склонности к гидролизу. Эти зависимости наблюдаются для Г. металлов одного и того же периода и в ряду Г. одного и того же металла. Их легко проследить на примере термич. св-в. Напр., для Г. металлов 4-го периода т-ры плавления и кипения составляют соотв. 771 и 1430 °C для KCl, 772 и 1960 °C для $CaCl_2$, 967 и 975 °C для $ScCl_3$, – 24,1 и 136 °C для $TiCl_4$. Для UF_3 т. пл. ~1500 °C, UF_4 1036 °C, UF_5 348 °C, UF_6 64,0 °C. В рядах соед. $ЭX_n$ при неизменном n ковалентность связи обычно увеличивается при переходе от фторидов к хлоридам и уменьшается при переходе от последних к бромидам и иодидам. Так, для AlF_3 т. возг. 1280 °C, $AlCl_3$ 180 °C, т. кип. $AlBr_3$ 254,8 °C, AlI_3 407 °C. В ряду ZrF_4, $ZrCl_4$, $ZrBr_4$, ZrI_4 т-ра возгонки равна соотв. 906, 334, 355 и 418 °C. В рядах MF_n и MCl_n, где M – металл одной подгруппы, ковалентность связи уменьшается с ростом атомной массы металла. Фторидов и хлоридов металлов с примерно одинаковым вкладом ионной и ковалентной составляющей связи немного.

Г. неметаллов более ковалентны, чем Г. металлов. Так, т-ры возгонки SiF_4 (– 95 °C) и GeF_4 (– 36 °C) гораздо ниже, чем у TiF_4 и ZrF_4, также и т-ры кипения $SiCl_4$ (57,0 °C) и $GeCl_4$ (83,12 °C) ниже, чем у $TiCl_4$ и $ZrCl_4$. Ковалентные SiF_4 и GeF_4, в отличие от TiF_4 и ZrF_4, почти мгновенно гидролизуются водой.

Средняя энергия связи элемент – галоген уменьшается при переходе от фторидов к иодидам и с повышением n (см. табл.).

ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ В НЕКОТОРЫХ ГАЗООБРАЗНЫХ ГАЛОГЕНИДАХ, кДж/моль

Галоген	BeX_2	BX_3	AlX_3	CX_4	PX_5
F	636	641	588	486	457
Cl	460	439	423	322	254
Br	385	364	360	267	—
I	294	282	283	206	—

К смешанным Г., содержащим наряду с атомами к.-л. элемента атомы двух или большего числа галогенов, относятся, напр., хлоропентафторид серы $SClF_5$, бромохлородифторид углерода $CBrClF_2$, к межгалогенным соед. XX'_n (n = = 1, 3, 5 или 7) – ClF, BrF_3, BrF_5, IF_7 и др. Полигалогениды содержат анионы X_n^- (X = Br, I; n = 3, 5, 9), напр. KBr_3, KI_9. Гидрогалогениды MH_nX_{n+1} или MH_nX_{n+2} – продукты присоединения галогеноводородов к Г. металлов; содержат ионы $H_nX^-_{n+1}$. Наиболее устойчивы *гидрофториды металлов*.

Многие металлы и неметаллы образуют Г., содержащие изолированные или мостиковые атомы O (соотв. окси- и оксигалогениды), напр. оксотрифторид ванадия VOF_3, диоксифторид ниобия NbO_2F, диоксодииодид вольфрама WO_2I_2, карбонилгалогениды COX_2, нитрилгалогениды NO_2X, нитрозилгалогениды NOX, тионилгалогениды SOX_2. Характер связей элементов с галогенами в окси- и оксогалогенидах неметаллов более ковалентный, чем в соответствующих соед. металлов.

Комплексные Г. (галогенометаллаты) содержат комплексные анионы, в к-рых атомы галогенов являются лигандами, напр. гексахлороплатинат(IV) калия $K_2[PtCl_6]$, гептафторотанталат(V) натрия $Na[TaF_7]$, гексафтороарсенат(V) лития $Li[AsF_6]$. Наиб. термич. устойчивостью обладают фторо-, оксофторо- и хлорометаллаты. По характеру связей к комплексным Г. близки ионные соед. с катионами NF_4^+, $N_2F_3^+$, ClF_2^+, XeF^+ и др.

Для многих Г. характерны ассоциация и полимеризация в жидкой и газовой фазах с образованием мостиковых связей. Наиб. склонны к этому Г. металлов I и II групп, $AlCl_3$, пентафториды Sb и переходных металлов, оксофториды состава MOF_4. Известны Г. со связью металл – металл, напр. Hg_2Cl_2.

Фториды значительно отличаются по св-вам от др. Г. Однако в простых Г. эти отличия выражены менее резко, чем в самих галогенах, а в комплексных Г. – слабее, чем в простых.

Многие ковалентные Г. (особенно фториды) – сильные к-ты Льюиса, напр. AsF_5, SbF_5, BF_3, $AlCl_3$. Фториды входят в состав сверхкислот. Высшие Г. восстанавливаются металлами и H_2, напр.:

$$5WF_6 + W \rightarrow 6WF_5$$

$$TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2$$

$$UF_6 + H_2 \rightarrow UF_4 + 2HF$$

Г. металлов V–VIII групп, кроме Cr и Mn, восстанавливаются H_2 до металлов, напр.:

$$WF_6 + 3H_2 \rightarrow W + 6HF$$

Многие ковалентные и ионные галогениды металлов взаимодействуют между собой с образованием комплексных Г., напр.:

$$KCl + TaCl_5 \rightarrow K[TaCl_6]$$

Более легкие галогены могут вытеснять более тяжелые из Г. Кислород может окислять Г. с выделением Cl_2, Br_2 и I_2. Одна из характерных р-ций ковалентных Г.– взаимод. с водой (гидролиз) или ее парами при нагр. (пирогидролиз), приводящее к образованию оксидов, окси- или оксогалогенидов, гидроксидов и галогеноводородов. Исключение составляют CF_4, CCl_4 и SF_6, устойчивые к парам воды при высоких т-рах.

Г. получают непосредственно из элементов, взаимод. галогеноводородов или галогеноводородных к-т с элементами, оксидами, гидроксидами или солями, а также обменными р-циями.

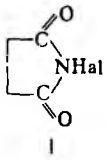
Г. широко используют в технике как исходные в-ва для получения галогенов, щелочных и щел.-зем. металлов, как компоненты стекол и др. неорг. материалов; они являются промежут. продуктами в произ-ве редких и нек-рых цветных металлов, U, Si, Ge и др.

В природе Г. образуют отдельные классы минералов, в к-рых представлены фториды (напр., минералы флюорит, криолит) и хлориды (сильвин, карналлит). Бром и иод входят в состав нек-рых минералов в виде изоморфных примесей Значительные кол-ва Г. содержатся в воде морей и океанов, в соляных и подземных рассолах. Некоторые Г., напр. NaCl, KCl, $CaCl_2$, входят в состав живых организмов.

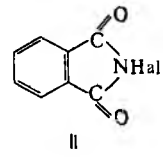
О псевдогалогенидах см., напр., *Галогены*, об орг. Г.– *Галогенангидриды карбоновых кислот, Галогензамещенные углеводородов.*

Э Г Раков

N-ГАЛОГЕНИМИ́ДЫ, N-галогенпроизводные циклич имидов дикарбоновых к-т Наиб. значение имеют N-галогенимиды янтарной и фталевой к-т – соотв N-галогенсукцинимиды (ф-ла I) и N-галогенфталимиды (II).



I



II

Hal=Br, Cl, I

Г.– бесцв кристаллы (см. табл.); практически не раств. в воде, хорошо раств в орг. р-рителях. Устойчивы при медленном нагревании, кроме иодпроизводных, разлагающихся с выделением иода.

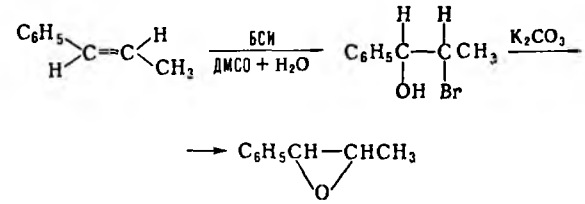
СВОЙСТВА N-ГАЛОГЕНИМИДОВ

Соединение	Мол м	Т пл., °С	Содержание активного галогена, % по массе
N-Бромсукцинимид[1]	178,02	177,5–178,5	44,88
N Иодсукцинимид[2]	224 99	200–201	56,40
N Хлорсукцинимид[3]	133,54	150–151	26,55
N Бромфталимид	225,95	206–207	35,36
N Иодфталимид	272 95	Разлагается	46,49
N Хлорфталимид	181,50	183–185	19,53

[1] d_4^{20} 2,12, μ 7,014 10^{-30} Кл м (диоксан, 20°С) [2] d_4^{20} 2,245, μ 3,24 10^{-30} Кл м (диоксан, 20°С) [3] d_4^{20} 1,66, μ 9,55 10^{-30} Кл м (диоксан, 20°С).

По св-вам близки N-галогенамидам карбоновых и сульфоновых к-т Содержат высокореакционноспособный атом галогена, к-рый в присут. воды легко отщепляется с образованием к-ты HOHal, благодаря чему Г.– мягкие окисляющие и галогенирующие агенты.

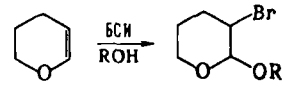
Они окисляют, напр., гидразин и NH_3 до N_2; первичные и вторичные спирты в водном диоксане или воде соотв до альдегидов и кетонов; α-гидроксикетоны до α-дикетонов. N-Бромсукцинимид (БСИ) используют для получения эпоксидов из олефинов, напр, *транс*-1-фенил-1-пропен превращ в *эритро*-2-бром-1-фенилпропанол (выход 92%) и далее – в эпоксид по схеме.



Аллильные метиленовые группы окисляются БСИ на свету в водном ТГФ до карбонильных групп. БСИ и N-хлорсукцинимид (ХСИ) в безводном метаноле окисляют алкилсульфиды до сульфоксидов (выход 85–93%), диарилсульфиды – до сульфоксидов и сульфонов; декарбоксилируют карбоновые к-ты, α-аминокислоты, пептиды, напр.:

$$CH_3CH(NH_2)COOH \rightarrow CH_3CHO + NH_3 + CO_2$$

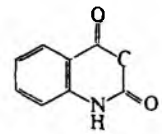
В безводной апротонной среде, напр. CCl_4, Г., кроме иодпроизводных, галогенируют (радикальный механизм) олефины в аллильное положение, не затрагивая двойной связи (р-ция Воля – Циглера), алкиларены – в боковую цепь. В присут протонных или апротонных к-т Г. галогенируют разл. ароматич. и гетероароматич. соединения в ядро по ионному механизму. В протонном р-рителе (спиртах или уксусной к-те) р-ция с олефинами проходит с образованием α-бромэфиров, напр.:



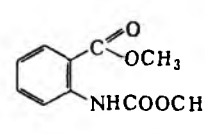
Иодирование N-иодсукцинимидом (ИСИ) происходит по ионному механизму.

ХСИ хлорирует 2-пиридон до 5-хлор-2-пиридона (выход 95%), анилин и N-алкиланилины – до *о-* и *п*-хлорпроизводных.

N-Бром- и N-хлорфталимиды (соотв. БФИ и ХФИ) при взаимод. с 40%-ным р-ром NaOH (0–3 °С) образуют изатовый ангидрид (выход 90–92%), с CH_3ONa – диметиловый эфир изатовой к-ты (N-карбоксиантраниловой к-ты) – ф-лы III и IV соответственно:



III



IV

В пром-сти получают· БСИ – бромированием сукцинимида Br_2 в разб. H_2SO_4 при 25–30 °С в присут. NaBr (выход 90%); ХСИ – действием на р-р сукцинимида в уксусной к-те хлорной известью или KClO (выход 85%), БФИ и ХФИ – галогенированием водного р-ра фталимида и NaOH при 0–8 °С (выход 90–95%). В лаборатории синтезируют ИСИ и N-иодфталимид действием I_2 соотв. на р-р сукцинимида в диоксане при 50 °С (выход 80–85%) и на водный р-р фталимида с NaOH в присутствии Br_2 или Cl_2.

БСИ применяют в произ-ве кортизона и витамина D_3; БФИ – в фоторезисторах, галогенсеребряных фотоэмульсиях; ХФИ – вулканизующий агент, промежут. продукт в произ-ве гербицидов.

Лит Реакции и методы исследования органических соединений, кн 6, М., 1957, с 37–63, Физер Л., Физер М., Реагенты для органического синтеза, пер. с англ., т 1, 2, 4, 5, 6, М., 1970–75 *Н Б Карпова*

ГАЛОГЕНИ́РОВАНИЕ (галоидирование), введение галогена в молекулу орг. соединения Осуществляют путем р-ций замещения (заместительное Г.) или присоединения (присоединительное Г)

Заместительное галогеиирование. При действии галогенов на насыщ. углеводороды (м е т а л е п с и я) процесс протекает

при инициировании светом по свободнорадикальному цепному механизму, напр.:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\cdot}$$

$$Cl^{\cdot} + CH_4 \rightarrow \dot{C}H_3 + HCl$$

$$\dot{C}H_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl^{\cdot}$$

По свободнорадикальному механизму идет также Г. углеводородных цепей жирноароматич. соединений. В присут. к-т Льюиса р-ция протекает по электроф. механизму, напр.:

$$(CH_3)_2CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{SbCl_5,\ 25\,^\circ C} (CH_3)_2CHCl + CH_3CH_2CH_2Cl$$

Г. алифатич. карбоновых к-т в α-положение проводят с помощью Cl_2 или Br_2 в присут. красного P (*Гелля–Фольгарда–Зелинского реакция*). Замещение α-водородных атомов в алифатич. и жирноароматич. карбонильных соед. идет через присоединение галогена к енольной форме, напр.:

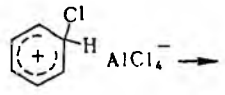
$$CH_3C(O)R \rightleftarrows CH_2{=}\overset{\overset{OH}{|}}{C}R \xrightarrow{Hal_2} \overset{\overset{Hal}{|}}{C}H_2{-}\overset{\overset{OH}{|}}{C}RHal \rightarrow$$

$$\rightarrow \overset{\overset{Hal}{|}}{C}H_2C(O)R + HHal$$

Действием N-галогенамидов, гл. обр. N-бромсукцинимида, в присут. пероксидов осуществляют свободнорадикальное Г. олефинов, жирноароматич. и гетероароматич. соед. по метильной или метиленовой группе, соседней с двойной связью или циклом (*Воля–Циглера реакция*).

Замещение атомов H на F с образованием полифторзамещенных соед. проводят путем электрохим. фторирования в безводном HF (р-ция Саймонса), действием CoF_3 и др.

Заместительное Г. в ядро ароматич. и гетероароматич. соед. протекает по механизму электроф. замещения; обычно его осуществляют с использованием катализаторов (гл. обр. апротонных или протонных к-т), напр.:

$$C_6H_6 + Cl_2 + AlCl_3 \rightarrow$$  $$AlCl_4^- \rightarrow$$

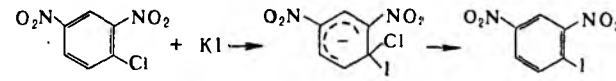
$$\rightarrow C_6H_5Cl + HCl + AlCl_3$$

Если в ядре этих соед. присутствуют пассивирующие заместители, процесс можно проводить действием катиона галогена, образующегося из молекулярного галогена и соли Ag в среде сильной протонной к-ты (р-ция Биркенбаха–Губо–Уотерса), напр.:

$$C_6H_5CHO + Br_2 \xrightarrow{Ag_2SO_4,\ H_2SO_4} м\text{-}BrC_6H_4CHO$$

Замещение на галоген атомов, отличных от водорода, или группы атомов осуществляется чаще всего по нуклеоф. механизму. В алифатич. соед. для замены атомов галогенов (гл. обр. Cl или Br) на иод используют NaI (*Финкельштайна реакция*), а на фтор – SbF_3 (р-ция Свартса). Группы OH замещают на хлор или бром действием соответствующих галогеноводородов, тригалогенидов или оксигалогенидов фосфора, а также тионилгалогенидов, а на фтор – действием диэтил-1,1,2-трифтор-2-хлорэтиламина или SF_4. Карбоксильную группу замещают на Cl, Br или I действием на серебряные соли карбоновых к-т соответствующего галогена (*Бородина–Хунсдиккера реакция*). Заменой карбонильного кислорода в альдегидах или кетонах на галоген (напр., с помощью PCl_5, PBr_5, SF_4, MoF_6) получают геминальные галогензамещенные.

В ароматич. ряду для получения галогензамещенных используют замену групп NH_2 на Cl, Br или I каталитич. разложением соответствующих солей диазония в присут. порошка Cu (*Гаттермана–Коха реакция*) или действием солей Cu (*Зандмейера реакция*), а на F – разложением гидрофторидов диазония (*Шимана реакция*). Для Г. ароматич. и гетероароматич. соед. используют также р-цию замещения (в т. ч. обмен галогенов), протекающую по механизму присоединения-отщепления с промежут. образованием анионных σ-комплексов, напр.:

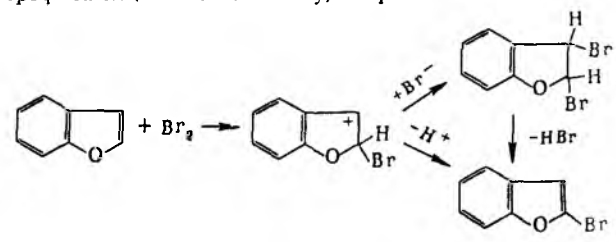


Легкость заместительного Г. действием галогенов уменьшается в ряду F ≫ Cl > Br > I. Напр., для гомолитич. галогенирования метана до CH_3Hal изменение энтальпии в указанном ряду составляет соотв. −418, −105, −31 и +54 кДж/моль. Из-за высокой экзотермичности фторирование проводят при низких т-рах и разбавлении F_2 азотом, а чаще вместо F_2 используют фторсодержащие соединения. Иодирование действием I_2, как правило, идет с трудом и к тому же резко замедляется из-за обратимости р-ции. Поэтому процесс ведут обычно в присут. окислителей (напр., HgO, HNO_3), окисляющих выделяющийся HI до I_2, либо солей серебра, связывающих анион I^- в виде нерастворимой соли и одновременно обеспечивающих генерирование I^+.

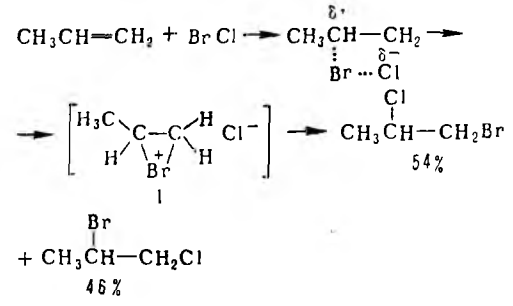
Присоединительное галогенирование. К ароматич. и гетероароматич. соед. галоген присоединяется, как правило, по радикальному механизму под действием света или при нагр., напр.:

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_6Cl_6$$

Если цикл активирован, р-ция может протекать по ионному механизму, к-рый включает стадию присоединения аниона галогена к промежуточно образующемуся в процессе электроф. замещения σ-комплексу, напр.:

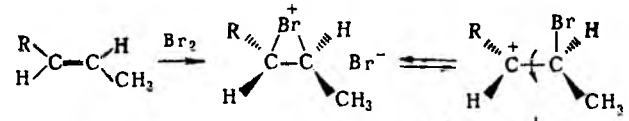


Присоединение галогенов по кратной связи происходит по электроф. или радикальному механизму. Его можно осуществлять действием галогеноводородов (см. *Гидрогалогенирование*), межгалогенных соед. (напр., ClBr, ClI) или гипогалогенитов. В случае электроф. присоединения может нарушаться правило Марковникова, что обусловлено образованием промежут. мостикового катиона ф-лы I, напр.:

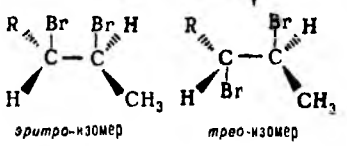


Способность галогенов образовывать такие промежут. катионы возрастает в ряду: F ≪ Cl < Br < I. Образование мо-

стиковых ионов может приводить также к стереоселективному присоединительному Г., причем способность заместителя при кратной связи к стабилизации положит. заряда без образования мостикового иона снижает стереоселективность. Так, при бромировании 1-фенил-1-пропена (в приведением ниже уравнении реакции R = Ph) образуется 88% *эритро*-изомера и 12% *трео*-изомера, а в случае 1-(*о*-метоксифенил)-1-пропена (R – *о*-$CH_3OC_6H_4$) – соотв. 63 и 37%:



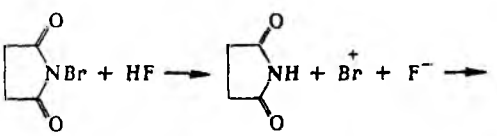
Присоединительное Г. применяют для получения вицинальных и геминальных дигалогензамещенных, напр.:

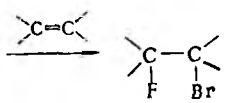


$$C_2H_5CH{=}CHC_2H_5 + Br_2 \rightarrow C_2H_5CHBrCHBrC_2H_5$$

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 + 2HBr \rightarrow CH_3CH_2CBr_2CH_3$$

Для введения в молекулу атома F широко используют варианты сопряженного присоединения аниона F^- и связанного с ним катиона по кратной связи в среде HF, напр.:





Иногда Г. (заместительное и присоединительное) проводят действием галогеноводородов (HCl или HBr) и окислителя (т. наз. окислительное Г.). Р-цию осуществляют в жидкой или газовой фазе (окислители соотв. H_2O_2 и O_2) в присут. соли Cu на пемзе. См. также *Галоформная реакция, Фторирование органических соединений.*

Лит.: Терентьев А. П., Яновская Л. А., в кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 6, М., 1957, с. 7–342; Кнунянц И. Л., Сокольский Г. А., там же, с. 343–87; Бюлер К., Пирсон Д., Органические синтезы, пер. с англ., М., 1973, с. 374–468; Эфрос Л. С., Горелик М. В., Химия и технология промежуточных продуктов, Л., 1980; Чамберс Р. Д., Джеймс С. Р., в кн.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 1, М., 1981, с. 622–719.
Л. И. Беленький

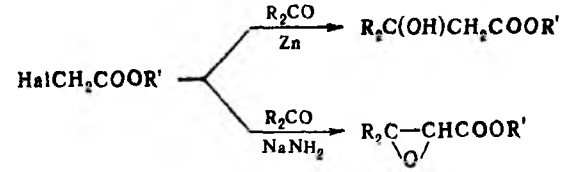
ГАЛОГЕНКАРБО́НОВЫЕ КИСЛО́ТЫ, содержат в молекуле карбоксильную группу и атомы галогенов. Назв. Г. к. производят от назв. карбоновых к-т с указанием числа атомов галогена и их положения отиосительно карбоксильной группы, напр. $ClCH_2COOH$ – хлоруксусная к-та, $CH_2ClCHClCOOH$ – α,β-дихлорпропионовая.

Г. к. вступают в р-ции, характерные для карбоновых к-т и галогензамещенных углеводородов. Взаимное влияние атома галогена и группы COOH быстро уменьшается с удалением их друг от друга. Так, кислотность снижается в ряду α-Г. к., β-Г. к., γ-Г. к. Тригалогенуксусные к-ты легко декарбоксилируются. Карбоксильная группа сильно увеличивает способность галогена к нуклеоф. замещению: $HalCH_2COOH + HA \rightarrow ACH_2COOH + HHal$, где A = OH, OR, NH_2, SH, CN. Под действием водных р-ров щелочей наряду с замещением атома галогена от β-Г. к. отщепляется HHal, напр.: $RCH(Hal)CH_2COOH \rightarrow RCH{=}CHCOOH + HHal$. При гидролизе γ-Г. к. и δ-Г. к. образуются лактоны, напр.:

$$RCH(Hal)(CH_2)_nCOOH \longrightarrow RCH(CH_2)_nC(O)O$$

где n=2,3

Эфиры α-Г. к. при взаимод. с карбонильными соед. в присут. сильных оснований превращ. в эфиры глицидных к-т (р-ция Дарзана), в присут. Zn – в эфиры β-гидроксикарбоновых к-т (р-ция Реформатского), напр.:



α-Г. к. и их производные присоединяются к непредельным соед. в присут. *трет*-бутилпероксида: $HalCH_2COOH + RCH{=}CH_2 \rightarrow RCH_2CH_2CH(Hal)COOH$, а также вступают с ними в р-цию теломеризации.

Методы получения Г. к.:

1. Введение галогена в карбоновые к-ты – прямое α-галогенирование к-т или их пронзводных в присут. катализаторов (р-ция Гелля – Фольгарда – Зелинского); присоединение галогенов или галогеноводородов к непредельным к-там; замещение гидроксигруппы гидроксикислот (оксикислот) галогеном и замещение галогена α-Г. к. другим галогеном. Перфторкарбоновые к-ты получают электрохим. фторированием.

2. Введение карбоксильной группы в галогенсодержащие соед. – окисление галогеноспиртов, галогенальдегидов, моно- и дигалогеналкенов; превращ. ди- и полигалогензамещенных (особенно содержащих разные галогены или одинаковые, но различающиеся подвижностью) в металлоорганические соединения с последующим их карбоксилированием; гидролиз дигалогенметиленовой и тригалогенметильной групп.

Многие Г. к. применяют в пром-сти; так, монохлоруксусную к-ту – в произ-ве красителей, карбоксиметилцеллюлозы, 2,4-дихлор- и 2,4,5-трихлорфеноксиуксусных к-т. Дихлоруксусная и β-хлорпропионовая к-ты используются в синтезе лек. в-в (напр., пантотеновой к-ты), ω-хлорэнаитовая и ω-хлорпеларгоновая к-ты – для получения полиамидов, нек-рые фторкислоты – для синтеза фторсодержащих полимеров. Na-Соли ряда Г. к. – гербициды. Na-Соль *цис*-3-хлоракриловой к-ты (акрофол) – дефолиант хлопчатника, Na-соль фторуксусной к-ты – инсектицид и родентицид. См., напр., *Хлоруксусные кислоты, Хлорпропионовые кислоты, Фторуксусная кислота, Трифторуксусная кислота, Трифторнадуксусная кислота.*

Многие Г. к. обладают раздражающим действием; ПДК α-Г. к. 1–5 мг/м³, β-Г. к. 5–10 мг/м³. Эфиры низших Г. к. – лакриматоры.

Лит.: Методы элементоорганической химии. Хлор. Алифатические соединения, под общ. ред. А. Н. Несмеянова, К. А. Кочешкова, М., 1973; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 4, М., 1983, с. 137–55.
Д. В. Иоффе.

ГАЛОГЕ́ННЫЕ ПОРО́ДЫ (соляные породы), состоят более чем на 50% по объему из солей Na, K, Ca и (или) Mg. Выделяют три осн. класса минералов Г. п.: 1) карбонатный, или содовый, – карбонаты Na (нахколит, трона, давсонит); 2) сульфатный – сульфаты Na (тенардит, мирабилит, глауберит, астраханит), K (лаингбейнит, полигалит, каинит), Ca (ангидрит, гипс), Mg (кизерит, эпсомит); 3) хлоридный – хлориды Na (галит), K (сильвин, карналлит), Ca и Mg (тахгидрит, бишоналлит). Нанб. распространены и имеют пром. значение следующие Г. п.: нахколитовая, давсонитовая, тенардитовая, мирабилитовая, глауберитовая, астраханитовая, лангбейнитовая, полигалитовая, каинитовая, ангидритовая (ангидрит), гипсовая (гипс), каменная и самосадочная соль (галитовая), сильвинитовая, карналлитовая, бишофитовая.

Карбонатное сырье применяется для получения Na_2CO_3, сульфатное – Na_2SO_4, $CaSO_4$, хлоридное – NaCl (пищевой,

техн. и кормовой); сульфатно- и хлоридно-калиевое – гл. обр. для произ-ва удобрений.

В СССР разрабатываются месторождения гипса, каменной и самосадочной соли, сильвинитов, лангбейнитов и каинитов, Na_2SO_4 извлекается из прир. рассолов. В 1980 добыча Na_2CO_3 в США составила 8,5 млн. т, мировая добыча Na_2SO_4 – 9 млн. т, NaCl – более 180 млн. т, калийных солей – 26,1 млн. т.

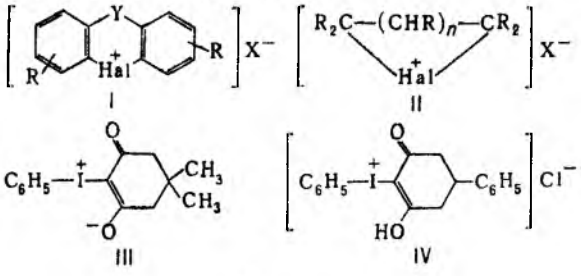
Лит.: Жаркова Т. М., в кн.: Основные проблемы соленакопления, Новосиб., 1981, с. 168–86. *И. Н. Тихвинский.*

ГАЛОГЕНО́НИЕВЫЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат положительно заряженный атом галогена (Cl, Br, I), связанный ковалентно с двумя орг. радикалами и ионной связью с аниономном, напр. $[(C_6H_5)_2\overset{+}{I}Cl]Br^-$, $[(CH_3)_2\overset{+}{Br}]SbF_6^-$. Относятся к *ониевым соединениям*. Наиб. доступны и лучше всего изучены иодониевые соединения.

Известны след. типы Г. с.

1. Ароматич. $[Ar—\overset{+}{Hal}—Ar']X^-$, где X – анион сильной к-ты, Ar и Ar′ – одинаковые или разные ароматич. радикалы, гетероциклич. радикалы ароматич. характера (тиенил, Hal = I, Br; фурил, индолил, Hal = I) или элементоорг. радикалы (12-карборанил, Hal = I, Br, Cl).

2. Ароматические с атомом галогена в цикле (ф-ла I), где R = H или к.-л. заместитель; X = анион; Y = —O—, —NH—, —S—, —SO—, —SO_2—, —CO—, —$(CH_2)_n$— (n = = 0, 1, 2, 3), $\rangle$CH—Ar и др.



I II

III IV

3. Алифатич. $[Alk—\overset{+}{Hal}—Alk']X^-$ и жирноароматич. $[Alk—\overset{+}{Hal}—Ph]X^-$, где Alk и Alk′ – одинаковые или разные, X – чаще всего SbF_6^-.

4. Алифатические с атомом галогена в цикле (ф-ла II), где n = 0–3; R = H, Alk; X = SbF_6^-.

5. Иодониевые соед., содержащие ненасыщ. радикалы: $[Ar—\overset{+}{I}—CH{=}CHR]X^-$, где R = Cl (*транс*), Ph (*транс*), CH_3 (*цис* и *транс*), *н*-C_8H_{17}, $PhCH_2$, H; X = Hal, BF_4; $[PhC{\equiv}C—\overset{+}{I}—Ph]Cl^-$ и $[(ClCH{=}CH)_2\overset{+}{I}]X^-$ (*транс*).

6. Иодониевые соед. из β-дикетонов, напр. ф-лы III и IV.

Свойства. Г. с. – твердые солеобразные в-ва с высокими т-рами плавления (120–250 °C); раств. в полярных р-рителях (ацетон, CH_3NO_2, $C_6H_5NO_2$, CH_3CN, ДМФА и др.), не раств. в эфире и углеводородах. Ароматич. Г. с. с анионами NO_3^-, $HCOO^-$, AcO^-, HSO_4^- обычно раств. в воде, с анионами Br^-, I^-, $HgBr_3^-$, $PtCl_6^{2-}$, как правило, плохо раств. в воде. Алифатич. Г. с. могут существовать только с комплексными анионами. Они сравнительно устойчивы лишь в р-рах (обычно в жидком SO_2) при т-рах не выше –40 °C. В твердом виде выделено лишь неск. соединений, напр. устойчивый в отсутствие влаги $[(CH_3)_2\overset{+}{Br}]SbF_6^-$ (т. разл. 110 °C). Гидроксиды дифенилгалогениев, существующие только в р-рах, – сильные основания, подобные орг. основаниям аммония и сульфония. При нагр. Г. с. распадаются с образованием галогенопроизводных, напр.: $[Ar_2\overset{+}{Br}]I^- \rightarrow$ $\rightarrow$ ArBr + ArI. Термич. стойкость Г. с. резко убывает в ряду: $Ar_2\overset{+}{I} > Ar_2\overset{+}{Br} > Ar_2\overset{+}{Cl} \gg Alk_2\overset{+}{I} > Alk_2\overset{+}{Br} > Alk_2\overset{+}{Cl}$.

Алифатич. Г. с. – сильные алкилирующие агенты, передающие алкил-катион практически любому орг. соед. кислорода, азота или серы, имеющему неподеленные пары электронов на гетероатоме, напр.:

$$[(C_2H_5)_2\overset{+}{Br}]SbF_6^- + RNO_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow [R—\overset{+}{N}(=O)—OC_2H_5]SbF_6^- + C_2H_5Br$$

Соед. $[(CH_3)_2\overset{+}{Br}]SbF_6^-$, в отличие от третичных алифатич. оксониевых соед., метилирует даже RHal и ArHal с образованием новых Г. с.

Диарилгалогениевые соед. – хорошие арилирующие агенты, способные как к гомолитич., так и гетеролитич. арилированию; их катионы легко арилируют разл. нуклеофилы, напр.:

$$Ar_2Cl^+ \xrightarrow{NO_2^-} ArNO_2 + ArCl$$

$$[Ph_2\overset{+}{I}]BF_4^- + Ph_2S \rightarrow [Ph_3\overset{+}{S}]BF_4^- + PhI$$

Подобно ароматич. солям диазония галогениды ароматич. Г. с. образуют металлоорг. соед. с Hg, Sb, Te, Sn, Tl, Pb, Bi, напр.:

$$[(C_6H_5)_2\overset{+}{I}]Cl^- + Hg \rightarrow C_6H_5HgI + C_6H_5Cl$$

С галогенидами тяжелых металлов ароматич. Г. с. дают двойные соли, при разложении к-рых порошками металлов образуются металлоорг. соед. (как и по р-ции Несмеянова):

$$[Ar_2I]Cl\cdot SnCl_2 + Sn \rightarrow Ar_2SnCl_2 + 2ArI + 2SnCl_2$$

Соли дифенилгалогениониев легко нитруются нитрующей смесью с образованием ди-*мета*-нитропроизводных. Скорость нитрования заметно убывает в ряду:

$$Ph_2I^+ > Ph_2Br^+ > Ph_2Cl^+$$

Получение и применение. Ароматич. иодониевые соед. обычно получают след. методами:

1. Взаимод. $ArICl_2$ (или ICl_3) с ароматич. соед. Hg или Sn, напр.:

$$2C_6H_5ICl_2 + (C_6H_5)_2Hg \rightarrow [(C_6H_5)_2\overset{+}{I}]_2HgCl_4^{2-}$$

Этим методом были получены и иодониевые соед. с ненасыщ. радикалами, напр.:

$$ArICl_2 + RCH{=}CHSnCl_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow [RCH{=}CH—\overset{+}{I}—Ar]_2SnCl_6^{2-},$$

где R = H, CH_3, C_6H_5, Cl.

2. Конденсацией аренов с ArIO или $ArI(OAc)_2$ в присут. конц. H_2SO_4:

$$ArIO + Ar'H + H_2SO_4 \rightarrow [Ar—\overset{+}{I}—Ar']HSO_4^- +$$

$$+ H_2O$$

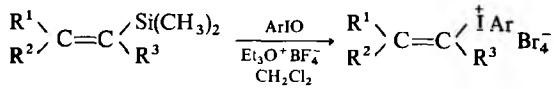
причем ArIO можно получать in situ из ArI и окислителя ($K_2S_2O_8$, BaO_2, CH_3CO_3H и др.).

3. Взаимод. гидрокси(тозилокси)нодаренов с арилтриметилсиланами в инертном р-рителе:

$$ArI(OH)OTs + Ar'Si(CH_3)_3 \xrightarrow{CH_2Cl_2} [Ar\overset{+}{I}Ar']OTs^-,$$

где Ts = $CH_3C_6H_4SO_2$.

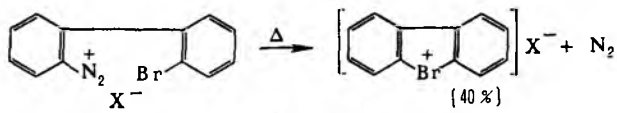
Аналогично можно получить и любые арилалкенилиодониевые соли, напр.:



4. Действием влажного оксида серебра или NaOH на эквимолярную смесь ArIO и $ArIO_2$:

$$ArIO + ArIO_2 + AgOH \rightarrow [Ar_2\overset{+}{I}]OH^- + AgIO_3$$

Все ароматич. Г. с. получают нагреванием ароматич. диазосоединений с арилгалогенидами:



$$ArN_2BF_4 + Ar'Cl \xrightarrow{\Delta} [Ar—\overset{+}{Cl}—Ar']BF_4^- + N_2$$

Несмотря на низкие выходы (5–15%) целевого продукта, этот метод пока единственный для получения ароматич. *хлорониевых соединений*.

Ароматич. бромониевые соед. можно получать с выходом 50–95% низкотемпературной (–70 °C) конденсацией BrF_3 или $ArBrF_2$ (в присут. CH_3CN и $Et_2O \cdot BF_3$) с аренами, а также с Ar_2Hg или с Ar_4Sn, напр.:

$$ArH + BrF_3 \xrightarrow{Et_2O \cdot BF_3} [ArBrF_2] \xrightarrow{ArH}$$

$$\rightarrow [Ar—\overset{+}{Br}—Ar']BF_4^-,$$

$$2Ar_2Hg + BrF_3 \xrightarrow{Et_2O \cdot BF_3} [Ar_2\overset{+}{Br}]BF_4^- + 2ArHgBF_4$$

Алифатич. Г. с. получают в атмосфере сухого азота, при полном исключении влаги, в осн. двумя методами: а) взаимод. избытка моно- или дигалогеналкана с комплексом $SbF_5 \cdot SO_2$, безводной фторсурьмяной к-той ($HF \cdot SbF_5$) или с безводным $AgSbF_6$ в жидком SO_2 при т-рах от –60 до –78 °C, напр.:

$$2RX + SbF_5 \cdot SO_2 \xrightarrow[SO_2]{} [R—X—R]^+SbF_5X^-,$$

где R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7; X = Hal;

б) алкилированием галогеналканов метил- или этилгексафторантимонатами в жидком SO_2 при –60 °C, например:

$$C_2H_5X + CH_3F + SbF_5 \xrightarrow{SO_2} [C_2H_5—\overset{+}{X}—CH_3]SbF_6^-$$

Г. с. применяют в лаб. практике как алкилирующие и арилирующие агенты. Они обладают широким спектром бактериостатич. действия.

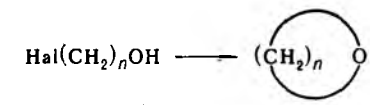
Лит. Реутов О. А., Макарова Л. Г., Толстая Т. П., «Ж. орган. химии», 1969, т. 5, в. 9, с. 1521–38; Reutov O. A., Ptitsyna O. A., «Organometallic Reactions», 1972, v. 4, p. 73–162; Varvoglis A., «Synthesis», 1984, № 9, p. 709–26

Т. П. Толстая

ГАЛОГЕНОСПИРТЫ (галогенгидрины), алифатич. соед., содержащие в молекуле гидроксильную группу и атомы галогенов. Назв. Г. производят от назв. спирта с указанием числа атомов галогена и их положения относительно группы OH, напр. CH_2ClCH_2OH – β-хлорэтанол, $CH_2ClCHClCH_2OH$ – β,γ-дихлорпропанол. α-Г. (кроме фторметанола) легко разлагаются, напр.: $ClCH_2OH \rightarrow$ $\rightarrow CH_2O + HCl$.

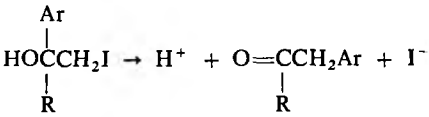
Г. вступают в р-ции, характерные для *спиртов* и *галогензамещенных углеводородов*. Кислотность гидроксильной группы возрастает с увеличением электроотрицательности и числа атомов галогеиов. Последние в β-Г. и несколько меньше в γ-Г. легче подвергаются нуклеоф. замещению, чем в *галогеналканах*.

В присут. оснований Г. циклизуются:



(*n*=2, 3, 4, 5)

Третичные β-хлоро- и β-иодоспирты претерпевают под действием солей Ag или Hg галогенгидринную перегруппировку, напр.:



Общий метод получения β-Г.– гипогалогенироваиие олефинов:

$$RCH=CH_2 + HOCl \rightarrow RCH(OH)CH_2Cl$$

Присоединение происходит в осн. по правилу Марковникова. β-Г. получают также взаимод. эпоксидов с галогеиоводородами или к-тами Льюиса; присоединением комплекса Ag-соли карбоновой к-ты с галогеном к олефинам в среде CCl_4 или $CHCl_3$ с послед. гидролизом ацилированного галогенгидрина (р-ция Прево). δ-Г. синтезируют фотохим. или термич. изомеризацией алкилгипохлоритов. Общие методы синтеза Г.– замещение одной гидроксильной группы в α, ω-*гликолях*, *восстановление* галогенкарбоновых к-т, замещение хлора в хлоргидринах на атом др. галогена.

Г.– промежут. продукты пром. орг. синтеза. Этиленхлоргидрин используется для получения этиленоксида и β,β′-дихлордиэтилового эфира (*хлорекса*), для *оксиэтилирования* аминов и феиолов в произ-ве красителей и лек. в-в; пропиленхлоргидрин применяют для получения пропиленоксида; 1,3-дихлоргидрин глицерина (вместе с 1,2-изомером) – для синтеза эпихлоргидрина и глицерина; ди- и трихлоргидрины пеитаэритрита – для получения 3,3-*бис*-(хлорметил)оксациклобутана. 1,1,1-Трихлор-2-метилпропанол (хлорэтон) – лекарств. ср-во. См. также *Этиленхлоргидрин*.

Г. поражают нервную систему. Наиб. токсичны фторсодержащие спирты; напр., для фторэтанола и 4-фторбутанола $ЛД_{50}$ 15 мг/кг и 0,9 мг/кг соотв. (белые мыши, перорально).

Д. В. Иоффе

ГАЛОГЕНТИОНФОСФАТЫ, соед. общей формулы $(RO)_nP(S)Hal_{3-n}$, где $n = 1, 2$; R = Alk, Ar, циклоалкил, $SiAlk_3$; Hal = F, Cl, Br (соединения с Hal = I неустойчивы). Молекулы Г. имеют форму искаженного тетраэдра. У $CH_3OP(S)Cl_2$ длины связей P=S, P—Cl и P—O составляют 0,192, 0,2013, 0,1628 нм соотв., углы SPO, SPCl, OPCl и ClPCl – 115,2, 115,9, 101,4 и 105° соответственно.

Большинство Г.– подвижные бесцветные жидкости (см. табл.); наиболее летучие из них дымят на воздухе. Растворимы в органических растворителях, ограниченно – в воде (с водой, др. в-вами, содержащими подвижный атом H, и окислителями медленно реагируют). Полосы поглощения в ИК-спектрах для связи P=S находятся в области 600–750 $см^{-1}$.

Хим. св-ва Г. и их кислородных аналогов (см. *Галогенфосфаты*) во многом сходны. Однако Г. обладают более низкой реакц. способиостью, к-рая при одинаковых R зависит от природы галогена и возрастает в ряду F, Cl, Br. Дигалогеиопроизводные обычно более активны, чем моногалогениды.

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНТИОНФОСФАТОВ

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Хим. сдвиги в спектре ЯМР ^{31}P (относительно 85%-ной H_3PO_4), м. д.
$CH_3OP(S)F_2$	—	47/760	—	—	−53
$CH_3OP(S)Cl_2$	—	70/40	1,5124	1,4949 (d_0^0)	−58
$C_2H_5OP(S)FBr$	—	35/12	1,4800	1,6221	—
$C_2H_5OP(S)Cl_2$	−58	45–47/3	1,5040	1,3870	−56
$(CH_3O)_2P(S)Cl$	< −70	55/9	1,4795	1,3351	−73
$CH_3O(C_2H_5O)P(S)Cl$	< −70	73–74/8	1,4734	1,2739	−70
$(C_2H_5O)_2P(S)Cl$	< −70	71–72/7	1,4715	1,1918	−68

При повыш. т-рах многие Г. претерпевают тион-тиольную изомеризацию, напр.:

$$AlkOP(S)Cl_2 \xrightarrow[6-8\ ч]{120-150\,^\circ C} AlkSP(O)Cl_2$$

Фторзамещенные Г., диметилхлортионфосфат, нек-рые арилгалогентионфосфаты не изомеризуются, т. к. раньше происходит их деструкция.

Р-ции Г. со спиртами, фенолами, аминами и др. нуклеофилами обычно проводят с использованием оснований, напр.:

$$ROP(S)Cl_2 + HOR + NaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow (RO)_2P(S)Cl + NaCl + H_2O$$
$$(RO)_2P(S)Cl + HOAr + Na_2CO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow (RO)_2P(S)OAr + NaCl + H_2O + CO_2$$

В ряде случаев, особенно при повышенной температуре, возможно образование тиольного изомера конечного продукта.

Г. с низшими алкильными радикалами обладают заметной алкилирующей способностью, напр.:

$$C_2H_5OP(S)F_2 + NR_3 \xrightarrow{R'OH} \rightarrow [C_2H_5NR_3]^+[OP(S)F_2]^-$$

Наиб. значение имеют диалкилхлортионфосфаты. В пром-сти их получают: 1) из P_2S_5:

$$P_2S_5 \xrightarrow[-H_2S]{ROH} (RO)_2P(S)SH \xrightarrow[-SCl_2,\ -HCl]{Cl_2} \rightarrow (RO)_2P(S)Cl$$

(хорошие выходы продуктов достигаются при удалении H_2S из зоны р-ции, использовании в кач-ве р-рителя избытка ROH); 2) р-цией $PSCl_3$ с алкоголятом Na в спиртовой среде (в этом случае возможно получение диалкилхлортионфосфатов с одинаковыми или разными алкилами, выходы 40–80%). Другие способы синтеза Г. имеют гл. обр. препаративное значение, напр.:

$$ROPCl_2 \xrightarrow{S} ROP(S)Cl_2$$

$$(RO)_2PSH \xrightarrow{Cl_2(\text{или } CCl_4,\ NR_3)} (RO)_2P(S)Cl$$

$$(RO)_2\overset{S}{\overset{\|}{P}}-O-\overset{S}{\overset{\|}{P}}(OR)_2 \xrightarrow{HF} (RO)_2P(S)F$$

Г.– промежут. продукты в синтезе инсектицидов, напр. базудина и метафоса.

Лит.: Пурдела Д., Вылчану Р., Химия органических соединений фосфора, пер. с рум., М., 1972, с. 433–39; Ailman D., Magee R., в кн.: Organic phosporus compounds, v. 7, N.Y., 1976, p. 487–871. *Г. И. Дрозд, И. А. Савина.*

ГАЛОГЕНФОСФАТЫ, соед. общей ф-лы $(RO)_nP(O)Hal_{3-n}$, где $n = 1,2$; R – орг. радикал; Hal – F, Cl, Br (соед. с Hal = I неустойчивы). Молекулы имеют тетраэдрич. структуру с атомом Р в центре; углы связей у Р составляют ~ 100°. Большинство Г.– жидкости (см. табл.) с резким запахом; раств. в орг. р-рителях. Полосы поглощения в ИК-спектрах для связей P=O (смещаются в ближнюю область с увеличением мол. массы галогена), P—O, P—F, P—Cl и P—Br составляют соотв. 1260–1350, 740–800, 850–950, 550–630 и 350–450 $см^{-1}$.

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНФОСФАТОВ

Соединение	Т. кип., °С/мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Хим. сдвиг в спектре ЯМР ^{31}P (относительно 85%-ной H_3PO_4), м. д.	Константа спин-спинового взаимодействия*, Гц
$CH_3OP(O)F_2$	66–68/760	1,3010	1,3950	19	1016 (PF) 11 (PCH)
$CH_3OP(O)FCl$	55/75	1,3671	1,4365	2	1110 (PF) 10 (PCH)
$CH_3OP(O)Cl_2$	49/15	—	1,4878	−7	17 (PCH)
$C_2H_5OP(O)Cl_2$	167/760	—	1,3530	−6	—
$ClCH_2CH_2OP(O)Cl_2$	108–110/15	1,4960	1,5430	−6	—
$C_3H_7OP(O)Cl_2$	90/70	1,4420	1,2560	—	—
$(CH_3O)_2P(O)Cl$	65/9	1,4120	1,3317	−7	14(PCH)
$(C_2H_5O)_2P(O)Cl$	76–77/8	1,4190	1,2005	−3	—
$(ClCH_2CH_2O)_2P(O)Cl$	137–139/5	1,4742	1,4623	−4	—
$(C_6H_5O)_2P(O)Cl$	212–215/21	1,5490	1,2960	—	—

* В скобках приведены атомы, между к-рыми осуществляется взаимодействие.

Г. обычно активно взаимод. с нуклеофилами, напр.:

$$(RO)_2P(O)Cl + HX + R'_3N \rightarrow$$
$$\rightarrow (RO)_2P(O)X + R'_3N \cdot HCl,$$

где X = OH, NR''_2, R''O и др. С донорами протонов, к-тами Льюиса и солями нек-рых металлов образуют комплексные соединения. При длит. нагревании разлагаются на к-ту и олефин; нек-рые алкилдифторфосфаты (преим. с изоалкильными радикалами) неустойчивы даже при т-ре ниже комнатной, напр.:

$$RCH(CH_3)OP(O)F_2 \rightarrow RCH{=}CH_2 + HOP(O)F_2$$

Диалкилгалогенфосфаты склонны к диспропорционированию и отщеплению AlkHal (последняя р-ция характерна гл. обр. для метоксильных производных):

$$2(RO)_2P(O)Hal \xrightarrow{t} (RO)_3PO + ROP(O)Hal_2$$

$$(CH_3O)_2P(O)Hal \xrightarrow{t} (CH_3OPO_2)_n + nCH_3Hal$$

Г., содержащие метоксигруппы, с высокими скоростями алкилируют орг. основания:

$$(CH_3O)_2P(O)Hal + (CH_3)_3N \rightarrow$$
$$\rightarrow [CH_3OPO_2Hal]^-[N(CH_3)_4]^+$$

В пром-сти Г. получают взаимод. оксигалогенидов Р со спиртами или фенолами (используют также их натриевые производные) либо гидрофосфитов с Cl_2 (в лаб. практике вместо Cl_2 обычно используют N-хлорсукцинимид). В препаративных целях применяют и др. методы, напр.:

$$(RO)_2PF + Cl_2 \rightarrow ROP(O)ClF + RCl$$
$$(RO)_3P + Br_2 \rightarrow (RO)_2P(O)Br + RBr$$

Г.– промежут. продукты в синтезе инсектицидов, пластификаторов, экстрагентов, огнестойких гидравлич. жидкостей и др. См. также *Диизопропилфторфосфат, Метилдихлорфосфат.*

Лит.: Пурдела Д., Вылчаиу Р., Химия органических соединений фосфора, пер. с рум., М., 1972, с. 486–512; Corbridge D. E. C., в кн.: Topics in phosphorus chemistry, v. 6, N.Y.–[a.o.], 1969, p. 235–365. *Г. И. Дрозд.*

ГАЛОГЕНФОСФИ́НЫ, соед. общей ф-лы R_nPHal_{3-n}, где $n = 1,2$; R – орг. радикал. Молекулы имеют пирамидальную форму; углы связей у Р составляют 98–102° (см. также табл. 1).

Табл. 1.–УСРЕДНЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СВЯЗЕЙ ФОСФОРА С ГАЛОГЕНАМИ В ГАЛОГЕНФОСФИНАХ

Связь	Длина, нм	Энергия диссоциации, кДж/моль	Полосы поглощения в ИК-спектре, $см^{-1}$
P—F	0,158	272,35	760–830
P—Cl	0,205	230,45	Ок. 500
P—Br	0,220	209,5	Ок. 400
P—I	—	—	300–350

Табл. 2–СВОЙСТВА ГАЛОГЕНФОСФИНОВ

Соединение	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Хим. сдвиг в спектре ЯМР ^{31}P (относительно 85%-ной H_3PO_4), м. д.
CH_3PF_2	– 28/760	– 110	—	—	– 250
CH_3PCl_2	80–82/760	– 67	1,4960	1,3039	– 192
CH_3PBr_2	139–140/760	—	1,6104	2,1860	– 184
CH_3PI_2	82–85/7	33–36	—	~ 2,85	– 131
CF_3PCl_2	37/760	– 130	1,3827	1,5794	– 133
CCl_3PCl_2	171–172/750	~ 40	—	—	– 147
$C_2H_5PCl_2$	114–117/760	—	1,4938	1,2563	– 196
$C_6H_5PCl_2$	60/1	– 48	1,5962	1,3190	– 166
$(CH_3)_2PCl$	77–79/760	—	1,5420	1,2625	– 93
$(C_2H_5)_2PCl$	61–62/72	—	1,4720	1,0233	– 119
$(C_6H_5)_2PCl$	170–171/10	—	1,6340	1,1801	– 81

Свойства. Большинство Г.–жидкости (табл. 2) с характерным неприятным запахом; хорошо раств. в орг. р-рителях. Диапазон хим. сдвигов в спектре ЯМР ^{31}P относительно 85%-ной H_3PO_4 от 0 до 250 м. д.

Г.–слабые основания. Реагируют с в-вами, имеющими в молекуле гидроксильную группу; в мягких условиях с водой образуют к-ты $RPH(O)OH$ или $R_2P(O)H$. Легко окисляются [напр., CH_3PF_2 и $(CH_3)_2PCl$ на воздухе воспламеняются]. Для окисления Г. в галогенангидриды фосфоновых или фосфиновых к-т используют O_2, NO_2, SO_2Cl_2. Сера и иек-рые ее соед. окисляют Г. до в-в, содержащих связь P=S.

Многие Г. образуют сравнительно устойчивые комплексы с переходными металлами, напр.:

$$Ni + R_nPF_{3-n} \xrightarrow{60\,^\circ C} [Ni(R_nPF_{3-n})_4]$$

$$PtCl_2 + 5R_nPF_{3-n} \xrightarrow{60\,^\circ C} \rightarrow [Pt(R_nPF_{3-n})_4] + R_nPF_{3-n}Cl_2$$

Связь металл–Р наиб. короткая и прочная в комплексах с фторфосфинами. Галогены, сульфенхлориды, сульфенамиды, хлорамины взаимод. с Г., образуя фосфораны: $CH_3PCl_2 \xrightarrow{Cl_2} CH_3PCl_4$ (иногда Hal внедряется в углеводородный радикал). При взаимод. Г. с нуклеоф. реагентами могут образовываться соед. с различным координац. числом атома Р, напр.:

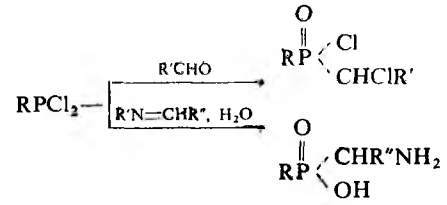
$$RPHal_2 \xrightarrow{HX,\ NR_3} RPX_2$$

(Hal = Cl,Br; X = OR, SR, NR_2, NCO)

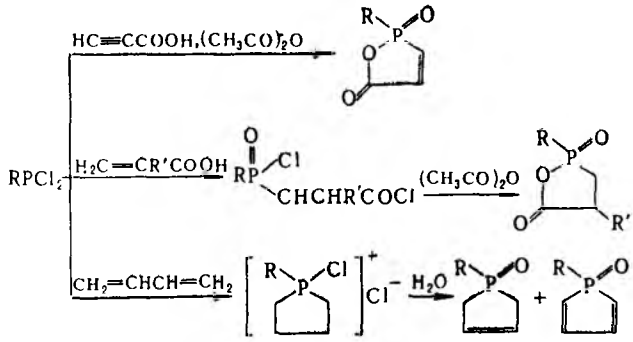
$$RPF_2 \xrightarrow{HX} R-\underset{F}{\overset{F}{\underset{|}{\overset{|}{P}}}}-\overset{H}{\underset{X}{}} \quad (X = F, OH, NHR)$$

$$RPHal_2 + 2R'OH \rightarrow RPH(O)OR' + R'Hal$$

Г. взаимод. с альдегидами и кетонами с образованием α-галогеналкильных производных четырехкоординац. фосфора, с галогенангидридами карбоновых к-т – с образованием α-гидроксиалкильных, с иминами – α-амииоалкильных, напр.:



С ненасыщ. карбоновыми к-тами или диенами Г. дают фосфинаты и фосфиноксиды, в т. ч. циклич. структуры, напр.:



При восстаиовлении Г. образуются фосфины, циклополифосфины илн дифосфины, напр.:

$$RPHal_2 \xrightarrow{H_2,Ni,NaH} RPH_2$$

$$4RPHal_2 \xrightarrow{LiAlH_4,\ Li,\ Hg} \underset{R-P-P-R}{\overset{R-P-P-R}{\underset{|\quad|}{\overset{|\quad|}{R-P-P-R}}}}$$

$$(CF_3)_2PI \xrightarrow{Hg} (CF_3)_2P-P(CF_3)_2$$

Соед. двух последних типов получаются также при разложении алкилфторфосфинов в процессе их хранения или при взаимод. Г. с фосфииами.

Получение и применение. Наиб. разработаны методы синтеза алкил(арил)дихлорфосфиов и перфторалкилиодфосфинов. Метилдихлорфосфин получают с использованием алюминийорг. соед., напр.:

$$Al \xrightarrow{CH_3Cl} CH_3AlCl_2 \xrightarrow{PCl_3} CH_3PCl_2 \cdot AlCl_3 \xrightarrow{NaCl}$$

$$\rightarrow CH_3PCl_2 + AlCl_3 \cdot NaCl$$

Возможно также использование др. металлоорганических соединений, напр.: $PCl_3 + (C_2H_5)_4Pb \rightarrow C_2H_5PCl_2$ (выход 96%).

Важное значение имеет высокотемпературный (~ 600 °С) синтез алкилдихлорфосфиов в газовой фазе при взаимод. PCl_3 с алканами. Процесс катализируется O_2 и ингибируется непредельными углеводородами; выход в расчете на прореагировавший PCl_3 достигает 80%. Алкилдихлорфосфины с удовлетворительными выходами можно получить также при пропускании углеводородов над PCl_5, нагретым до 500–650 °С.

Ок. 200 °С в присут. Р олефины реагируют с PCl_3 с образованием *бис*-(дихлорфосфиио)алканов с выходом 20–70%. Преимущественно дигалогенфосфины образуются: при пропускании паров хлористых или бромистых алкилов над красным Р при 260–400 °С (кат.–Cu, CuHal); при взаимод. арил- или аралкилгалогенидов с Р (без катализатора); в

р-циях белого Р с RHal в среде PCl_3 (кат.–I_2 или Br_2). Нагреванием белого Р с CCl_4 получают CCl_3PCl_2; при использовании CCl_3Br вместо CCl_4 образуются соед. со связями Р—Р. Полифторалкилиодфосфины $(R_F)_nPI_{3-n}$ получают взаимод. полифториодалканов с красным Р в присут. I_2 при 200–250 °С, алкилполифторалкилгалогенфосфины – алкилированием полифосфинов: $(RP)_n \xrightarrow{R^FHal} RR'PHal$ (R,R' – Alk, полифторалкил; Hal – I, Br).

Г. с ароматич. радикалами получают по р-ции Фриделя – Крафтса, напр.:

$$C_6H_5 + PCl_3 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5PCl_2 + HCl$$

или взаимод. галогенидов трехвалентного Р с тетрафторборатами арилдиазония, напр.:

$$[ArN_2]^+[BF_4]^- \xrightarrow{PCl_3} \rightarrow [ArPCl_3]^+[BF_4]^- \xrightarrow{Mg} ArPCl_2$$

Г. можно синтезировать также восстаиовлением галогенидов четырех- или пятикоординац. Р или с использованием р-ций замещения к.-л. группы на атом галогена, напр.:

$$RP(O)Cl_2 \xrightarrow{M,\ MH} RPCl_2 \ (M = Zn, Mg, Fe;\ MH = LiH, CaH_2)$$

$$CH_3PCl_4 \xrightarrow{Cl_2} CCl_3PCl_4 \xrightarrow{CH_3OPCl_2} CCl_3PCl_2$$

$$RPX_2 + PCl_3 \rightarrow RPCl_2 + XPCl_2 \ (X = OH,\ OR)$$

Для замены атомов одного галогена на атомы другого используют р-ции:

$$RPCl_2 \xrightarrow{HBr} RPBr_2$$

$$C_6H_5PCl_2 \xrightarrow{C_3H_7SiI_3} C_6H_5PI_2$$

$$AlkPCl_2 \xrightarrow{SbF_3 \cdot 2C_5H_5N} AlkPF_2$$

$$RPHal_2 + RPHal'_2 \rightarrow 2RP(Hal)Hal'$$

Г. – один из наиб. изученных классов фосфорорг. соединений. Их применяют в синтезе огнестойких пропиток текстильных материалов, инсектицидов, лек. препаратов, экстрагентов, катализаторов, антиоксидантов, модификаторов полимеров и др. См. также *Диметилхлорфосфин, Метилдихлорфосфин.*

Лит.: Пурдела Д., Вылчаиу Р., Химия органических соединений фосфора, пер. с рум., М., 1972, с. 68–162; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4 Aufl., Bd 12, Tl 2, Sttutg, 1964, S. 212–26; Emoto T., «J. of Synthetic Organic Chemistry», 1970, v. 28, № 2, p. 143–76; «Angewandte Chemie International Edition», 1981, Bd 20, S. 223.

Г. И. Дрозд.

ГАЛОГЕНФОСФИТЫ, соед. общей ф-лы $(RO)_nPHal_{3-n}$, где R – орг. радикал; Hal = F, Cl, Br (соед. с Hal = I обычно неустойчивы); $n = 1,2$. Молекулы имеют пирамидальную форму; углы связей у Р составляют ~ 100°. Большинство Г. – жидкости (см. табл. 1) с резким неприятным запахом; раств. в орг. р-рителях. Имеют большой диапазон хим. сдвигов в спектрах ЯМР ^{31}P (от –110 до –210 м. д.). Полосы поглощения в ИК-спектре (табл. 2) существенно зависят от природы галогена.

Г. – слабые основания. На воздухе дымят. С водой, к-тами, водными р-рами щелочей и окислителями реагируют бурно (иногда со взрывом). Образуют комплексы с переходными металлами. С электрофилами Г. реагируют по схеме:

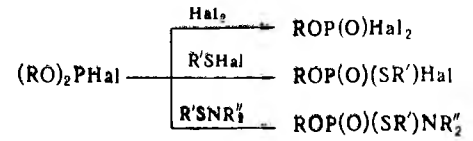


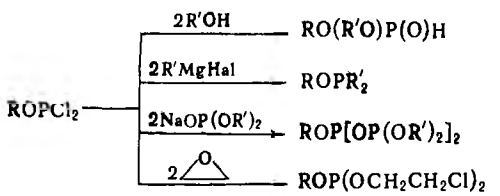
Табл. 1. – СВОЙСТВА ГАЛОГЕНФОСФИТОВ

Соединение	Т. кип., °С/мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Хим. сдвиги в спектреЯМР ^{31}P (относительно 85%-ной H_3PO_4), м. д.
CH_3OPF_2 . . .	– 16/760	—	—	– 110
CH_3OPCl_2 . . .	95–96/758	1,4725	1,3980	– 181
CH_3OPBr_2 . . .	68–70/20	1,6233	2,4324	– 206
$C_2H_5OPCl_2$	118–119/760	1,4730	1,2857	– 177
$ClCH_2CH_2OPCl_2$	137/760	1,5051	1,4675	—
$C_6H_5OPCl_2$	90/10	1,5588	1,3539	– 179
$(CH_3O)_2PF$ . . .	61–63/760	1,3673	1,088	– 132
$(CH_3O)_2PCl$	64–65/42	1,4894	1,4199	– 169
$(C_2H_5O)_2PCl$ . .	63–65/30	1,435	1,0747	—
$(C_6H_5O)_2PCl$ . .	53–54/22	1,491	1,4718	– 158

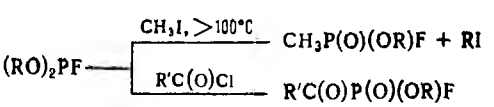
Табл. 2. – ХАРАКТЕРИСТИЧНЫЕ ЧАСТОТЫ В ИК-СПЕКТРЕ ГАЛОГЕНФОСФИТОВ

Соединение	ν^s(PHal)	ν^{as}(PHal)	ν(P—O)	ν(C—O)
CH_3OPF_2 . . .	813	776	779	1191
CH_3OPCl_2 . . .	507	456	753	1192
CH_3OPBr_2 . . .	446	385	747	1176

При взаимод. Г. с нуклеофилами образуются соед. трех- или пятивалентного Р, напр.:



С алкил- и ацилгалогеиидами Г. вступает в р-цию Арбузова, иапр.:



Дигалогенфосфиты обычно получают действием спиртов или фенолов на PCl_3 или PBr_3, напр.:

$$PCl_3 \xrightarrow[-HCl]{HOR} ROPCl_2$$

Для введения в молекулу второй группы RO используют акцептор HHal (напр., NR_3) или применяют алкоголяты. Иногда для получения Г. удобно использовать р-цию обмена, напр.: $(C_6H_5O)_3P + 2PCl_3 \rightarrow 3C_6H_5OPCl_2$. β-Хлоралкилфосфиты с высоким выходом получают действием галогеиидов трехвалентного Р иа эпоксиды (оксираны).

Г. – промежут. продукты в синтезе фунгицидов, инсектицидов, аитиоксидантов и др.

Лит. Пурдела Д., Вылчану Р., Химия органических соединений фосфора, пер. с рум., М., 1972, с. 181–85; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 4, М., 1983, с. 670–81.

Г. И. Дрозд.

ГАЛОГЕНФТОРИДЫ (фториды галогенов), межгалогенные соед. общей ф-лы XF_n, где n чаще всего 1, 3 и 5. Известны также неустойчивые IF_7, Cl_2F_2 и BrF_5. При комнатной т-ре BrF, IF, IF_3 также неустойчивы. В жидкой фазе Г. в результате частичной самоионизации $(2XF_n \rightleftarrows XF_{n-1}^+ +$

$+XF_{n+1}^-$) обладают неебольшой электрич. проводимостью. Наименее электропроводен ClF_5 (ρ $2{,}2\cdot10^9$ Ом·см), наиболее – BrF_3 (ρ $1{,}3\cdot10^2$ Ом·см). Молекулы ClF_3 и BrF_3 имеют Т-образную конфигурацию, в газовой фазе частично димеризованы. Конфигурация молекул пентафторидов – тетрагон. пирамида. По хим. св-вам Г. близки к F_2, при низких т-рах более реакционноспособны. Гидролизуются водой и ее парами, часто со вспышкой. Со мн. металлами образуют галогениды, разлагают большинство орг. соед., пробку, резину. Могут быть донорами или акцепторами иона F^-. С металлами в степени окисления +1 образуют соли, содержащие анионы XF_2^- (если X – Cl или Br), XF_6^- (Br или I) и XF_4^-. С к-тами Льюиса (иапр., BF_3, AsF_5) дают соли с катионами XF_2^+ (если X—Cl или Br), XF_4^+, Cl_2F^+, IF_6^+, ClF_6^+ и BrF_6^+.

Г.-фторирующие агенты в орг. синтезе, при переработке соед. U и Pu; реагенты для резки металлов под водой и под землей, в аналит. химии при количеств. определении O_2, для травления пов-сти полупроводниковых материалов; перспективные окислители ракетного топлива.

Г. токсичны; раздражают слизистые оболочки, в жидком виде вызывают на коже болезненные ожоги и омертвение тканей.

Ниже приведены св-ва важейших Г. (см. также табл.).

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНФТОРИДОВ

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотн., г/см³	C_p°, Дж/(моль·К)	$\Delta H^\circ_{обр}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	$\Delta H^\circ_{пл}$, кДж/моль	$\Delta H^\circ_{исп}$, кДж/моль
ClF	−155,65	−100,15	—	32,09	−55,7	217,8	—	22
ClF_3	−76,31	11,76	2,53 (−80°C)	64,04	−164,6	282,0	7,61	27,5
ClF_5	−103	−13,1	2,10 (−80°C)	97,16	−238	310	—	22,23
BrF	−33	20	—	32,95	−58,8	228,9	—	25
BrF_3	8,77	125,75	3,23 (8,8°C)	67,35	−255,6	295,7	12,03	42,67
BrF_5	−60,5	41	3,09 (−61°C)	101,3	−428,8	323,1	7,36	30,6
IF	Разл.	Разл.	—	33,46	−89,1	236,1	—	—
IF_3	Разл.	Разл.	—	—	−496	—	—	—
IF_5	9,421	104,48	3,75 (0°C)	102,7	−841	334,6	11,22	35,96
IF_7	6,45	4,77*	3,62 (−145°C)	135,6	−961,5	353,0	4,55	27,1*

* Т-ра возгонки.

Монофторид хлора ClF – бесцв. газ. Ур-ние температуриой зависимости давления пара: $\lg p(\text{Па}) = 17{,}863 - 3109/T + 1{,}538\cdot10^5/T^2$ ($123 \leqslant T \leqslant 168$ К). Получают из элементов или из ClF_3 и Cl_2 при 220–250 °С.

Трифторид хлора ClF_3 – бесцв. газ; кристаллизуется в двух модификациях; высокотемпературная имеет ромбич. решетку (при −80 °С $a = 0{,}882$ нм, $b = 0{,}609$ нм, $c = 0{,}452$ нм, пространств. группа *Pnma*); η 0,0435 Па·с (20,0 °С). Ур-ние температуриой зависимости плотности жидкого $d = 1{,}8853 - 2{,}492\cdot10^{-3}t - 3{,}79\cdot10^{-6}t^2$ г/мл ($-5 \leqslant t \leqslant -46$ °С), давления пара $\lg p(\text{Па}) = 9{,}49201 - 1096{,}917/(t - 232{,}75)$ ($-46{,}97 \leqslant t \leqslant 29{,}55$ °С). Растворяет мн. фториды металлов. Получают из элементов при 200–300 °С в присут. катализатора.

Пентафторид хлора ClF_5 – бесцв. жидкость; кристаллизуется в трех модификациях. При иагр. разлагается до ClF_3 и F_2. Для жидкости ур-ние температурной зависимости плотности $d = 2{,}696 - 3{,}08\cdot10^{-3}T$ г/мл ($193 \leqslant T \leqslant 250$ К), давления пара $\lg p(\text{Па}) = 9{,}6086 - 1197/T$ ($192{,}95 \leqslant T \leqslant 391{,}05$ К). Получают из элементов при 350 °С и давл. 25 МПа (в условиях фотохим. активироваиия р-ции – при 0,1 МПа), фторированием $MClF_4$ (M – щелочной металл) или электролитич. окислением ClF_3 в жидком HF.

Трифторид брома BrF_3 – желтоватая жидкость; кристаллизуется в ромбич. сингоиии (при −125 °С $a = 0{,}534$ нм, $b = 0{,}735$ нм, $c = 0{,}661$ нм, $z = 4$, пространств. группа *Cmc*2). Образует с Br_2 две эвтектики и азеотропную смесь. С O_2F_2 дает O_2BrF_5. Получают из элементов при т-ре ок. 20 °С.

Пентафторид брома BrF_5 – бесцв. жидкость; кристаллизуется в ромбич. сингонии (при −120 °С $a = 0{,}6422$ нм, $b = 0{,}7245$ нм, $c = 0{,}7846$ им, $z = 4$, пространств. группа $Cmc2_1$). Для жидкости ур-ние температурной зависимости плотности $d = 2{,}5509 - 3{,}484\cdot10^{-3}t - 3{,}45\cdot10^{-6}t^2$ г/мл ($-14{,}99 \leqslant t \leqslant 76{,}44$ °С), вязкости $\eta = 1{,}1\cdot10^{-4}\exp(1197/T)$ сП ($293{,}4 \leqslant T \leqslant 302{,}0$ К), давления пара $\lg p(\text{Па}) = 10{,}0976 - 1598{,}2/T$ ($297 \leqslant T \leqslant 314$ К). Получают взаимод. элементов или BrF_3 с F_2 при 150–300 °С, р-цией KBr с F_2 при комнатной т-ре.

Пентафторид иода IF_5 – бесцв. жидкость; кристаллизуется в моноклиниой сингонии (при 0 °С $a = 1{,}516$ нм, $b = 0{,}686$ им, $c = 0{,}182$ нм, β 93,23°, $z = 20$, пространств. группа *C*2*c*). Ур-ние температурной зависимости вязкости $\eta = 0{,}004325/(1 - 0{,}04231t + 0{,}000014t^2)$ Па·с ($14{,}55 \leqslant t \leqslant 69{,}30$ °С), давления пара $\lg p(\text{Па}) = 10{,}7838 - 2159/T$ ($T \leqslant 282{,}57$ К), $\lg p(\text{Па}) = 31{,}14657 - 30{,}9014/T - 6{,}968\lg T$ ($293 \leqslant T \leqslant 378$ К). Получают взаимод. I_2, I_2O_5 или иодидов металлов с F_2, ClF_3 и др. фторирующими агентами при комнатной т-ре или небольшом нагревании.

Гептафторид иода IF_7 – бесцв. газ; кристаллизуется в двух модификациях; выше −125 °С устойчива кубическая (при −145 °С $a = 0{,}628$ нм, $z = 2$, пространств. группа *Im*3*m*). При нагр. до 200 °С медленно диссоциирует на F_2 и низшие фториды иода. Ур-ние температурной зависимости давления пара над твердым $\lg p(\text{Па}) = 9{,}6216 - 1291{,}58/T$, над жидким $\lg p(\text{Па}) = 9{,}485 - 1243{,}9/T$. Получают взаимод. иодидов металлов с F_2 при 150–300 °С.

Лит.: Химия галоидных соединений фтора, М., 1968; Буслаев Ю. А., Суховерхов В. Ф., Климеико Н. М., Координациоиная химия, 1983, т. 9, с. 1011–1031; Comprehensive inorganic chemistry, v. 2., Oxf.–[a. o.], 1973.

Э. Г. Раков.

ГАЛОГЕНЦИАНИДЫ (циангалогениды) Hal—CN, бесцв. соед. с резким запахом. Конфигурация молекул линейиая. Г. образуют кристаллы с ромбич. решеткой (ClCN и BrCN) и гексагоиальной (ICN). Нек-рые физ. св-ва Г. приведены в таблице. Ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p(\text{Па}) = A - B/T$. Для FCN при 191–227 К $A = 10{,}15$, $B = 1169$; для ClCN при 177–268 К $A = 11{,}65$, $B = 1867$, при 268–313 К $A = 9{,}965$, $B = 1415$; для BrCN при 273–308 К $A = 12{,}12$, $B = 2360$; для ICN при 337–419 К $A = 12{,}58$, $B = 3129$. Умеренно раств. в воде, легко – в спирте и эфире.

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНЦИАНИДОВ

Показатель	*Фторциан* FCN	*Хлорциан* ClCN	*Бромциан* BrCN	*Иодциан* ICN
Т. пл., °С	−82	−6,9	51,3	148
Т. кип., °С	−46,2	12,6	61,3	136**
Плотн., г/см³	—	1,550 (−30°C)	2,010 (18°C)	2,840 (18°C)
		1,222 (0°C)	1,880 (54°C)	2,590 (146°C)
$\Delta H^\circ_{обр}$, кДж/моль	34,3	134,2	181	228
S°_{298}, Дж/(моль·К)	224	236	248	257
C_p°, Дж/(моль·К)	41,8	45,0	46,4	48,1
Энергия связи Hal—C, кДж/моль	464	406	347	305

* Для газа. ** Т-ра возгонки.

Г. обладают высокой реакц. способностью. Для них характерны иуклеофильное замещеиие галогена и присоединение электрофильных и иуклеофильных реагентов по тройной связи C≡N. Направление р-ции в ряде случаев зависит от природы галогена. Водой Г. медленно гидролизуются до HOCN и HHal; в конц. р-рах HHal разлагаются до CO_2 и NH_4Hal. При щелочном гидролизе FCN, ClCN и ICN образуются соотв. галогенид и цианат металла, при гидролизе BrCN – NaBr, $NaBrO_3$ и NaCN. С NH_3 Г. образуют циаиамид, с первичиыми и вторичными аминами – производные цианамида и гуаиидина, с третичиыми аминами – R_2NCN и RHal, со спиртами в присут. основа-

ний – неустойчивые имидоэфиры угольной к-ты $HNC(OR)_2$. Г. присоединяются к олефинам ($CH_3CH=CH_2 + HalCN \rightarrow CH_3CHHalCH_2CN$), реагируют с ароматич углеводородами (напр., $C_6H_6 + ClCN \rightarrow C_6H_5CN + HCl$). С алкил-(арил)магнийгалогенидами ClCN образует нитрилы RCN, а BrCN и ICN – галогенпроизводные RHal. Чистые Г. устойчивы, но в присут. влаги, Hal_2 или HHal полимеризуются до цианургалогенидов (2,4,6-тригалоген-*симм*-триазинов) со значит. выделением тепла (напр, $3ClCN \rightarrow C_3N_3Cl_3 + 360{,}2$ кДж/моль).

Способы получения Г.: хлорциана – обычно обработкой хлором водных р-ров HCN или NaCN; фторциана – пиролизом цианурфторида при ~ 1300 °C или $CF_2{=}NH$ при 420–450 °C в вакууме; бромциана и иодциана – взаимод. соответствующих галогенов с водным р-ром NaCN. Хлорциан применяют для получения цианурхлорида, используемого в произ-ве гербицидов триазинового ряда и красителей. Бром- и иодцианы – реагенты в орг. синтезе, в частности при получении нитрилов.

Г. высокотоксичны; аналогично HCN вызывают нарушения тканевого дыхания; обладают сильным слезоточивым действием.

Лит. Бобков С С, Смирнов С. К, Синильная кислота, М, 1970

С К Смирнов

ГАЛОГЕ́НЫ (от греч. háls, род. падеж halós – соль и -genēs – рождающий, рождённый) (галоиды), хим. элементы главной подгруппы VII гр. периодич. системы: *фтор, хлор, бром, иод* и *астат*. Молекулы двухатомны. Внеш. электронная оболочка атомов имеет конфигурацию s^2p^5. С увеличением ат. массы Г. возрастают их ионный и ковалентный радиусы, уменьшаются энергии ионизации и электроотрицательность (см. табл.).

ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛОГЕНОВ

Показатель	F	Cl	Br	I	At
Порядковый номер	9	17	35	53	85
Ат м	18,9984	35,453	79,904	126,9044	(210)
Ионный радиус X^- (координац число 6), нм	0,119	0,167	0,182	0,216	—
Межъядерное расстояние в молекуле, нм	0,14165	0,1988	0,228107	0,206	—
Энергия диссоциации молекулы, кДж/моль	158	239,2	190,1	148,8	—
Энергия ионизации $X^0 \rightarrow X^+$, кДж/моль	1681	1256	1142	1008	914
Сродство к электрону X, эВ	3,45	3,61	3,37	3,08	—
Электроотрицательность по Полингу	4,0	3,0	2,8	2,5	2,2
Т пл, °C	−219,70	−101,03	−7,25	113,6	230
Т кип, °C	−188 20	−34,10	59,2	185,5	590
Плотн, г/см³	1,5620 (−196°C)	1,5649 (−35°C)	3 1055 (25°C)	3,97 (20°C)	—

Г. характеризуются наибольшими среди всех элементов значениями сродства к электрону. Наиб. электроотрицателен фтор. Сродство атомов Г. к электрону и энергия диссоциации молекул возрастают от фтора к хлору, а затем уменьшаются к иоду.

Степени окисления Г.: −1 (наиб. характерная), +1 (HOF, HXO и др.); +3 у Cl и Br (HXO_2, XF_3); +4 у Cl, Br, I (XO_2); +5 (HXO_3, XF_5 и др.); +6 у Cl (Cl_2O_6); +7 у Cl, Br и I ($HClO_4$, Cl_2O_7, $HBrO_4$, IF_7 и др.).

При обычных условиях F_2 и Cl_2 – газы, Br_2 – жидкость, I_2 и At_2 – твердые в-ва. С увеличением ат. массы окраска Г. становится более интенсивной – от бледно-желтой у фтора до темно-красной у брома и темно-фиолетовой у иода. В твердом состоянии Г. образуют молекулярные кристаллы. Жидкие Г. – диэлектрики. Все Г., кроме фтора, раств. в воде; иод раств. хуже, чем хлор и бром; F_2 окисляет воду до O_2, O_3 и фторидов кислорода. В водных р-рах Cl_2 и Br_2 образуют гидраты $X_2 \cdot nH_2O$ и гипогалогенит-ионы OX^-; Br_2 и I_2 хорошо раств. в $CHCl_3$, CS_2, этаноле и др. орг. р-рителях

Невысокие энергии диссоциации молекул Г. (существенно меньшие, чем у O_2, H_2 и N_2) и большое сродство атомов к электрону определяют их высокую реакц. способность. Г. – сильные окислители Наиб. активен фтор, образующий соед. со всеми хим. элементами, кроме He, Ne и Ar Реакц. способность Г. убывает с увеличением ат. массы и обычно возрастает в присут. влаги и других Г. Водород с Г. образует галогеноводороды HX. Энтальпии их образования очень мало зависят от т-ры и уменьшаются от HF к HI. Термич устойчивость в этом ряду также уменьшается Р-ры HCl, HBr и HI в воде – сильные к-ты, р-р HF – к-та средней силы. См. также *Бромистый водород, Иодистый водород, Соляная кислота, Фтористый водород.*

С металлами и неметаллами Г. образуют *галогениды*, друг с другом – *межгалогенные соединения*. С кислородом Cl_2, Br_2 и I_2 дают оксиды, F_2 – фториды кислорода. Все Г. (кроме фтора) образуют неустойчивые кислородсодержащие к-ты HXO, HXO_2, HXO_3 и HXO_4; их кислотные св-ва в указанном ряду усиливаются, а окислит. активность убывает. Особые группы соед – гидрогалогениды (среди к-рых наиб. устойчивы *гидрофториды металлов*), напр. $M^IH_2X_3$, и *полигалогениды*, напр. $K[ClF_2]$.

Фтор вытесняет хлор из его соед с более электроположит. элементами, хлор вытесняет бром, а бром – иод ($^1/_2 F_2 + Cl^- \rightarrow F^- + {}^1/_2Cl_2$) С др. стороны, иод вытесняет бром и хлор из кислородсодержащих к-т и их солей, в к-рых Г. заряжены положительно ($^1/_2I_2 + [ClO_3]^- \rightarrow [IO_3]^- + {}^1/_2Cl_2$). Высшие степени окисления мн. хим. элементов стабилизируются фтором. Известны, напр., NiF_3, AuF_5, ReF_7, *криптона дифторид, ксенона фториды*, соединения, содержащие в молекуле катион NF_4^+, анион FeF_6^{2-}, CoF_6^{2-}. Г. взаимод. со многими орг. соед., замещая атомы H, присоединяясь по кратным связям или разлагая орг. в-ва до галогенопроизводных метана. Мн. углеводороды горят или взрываются в атмосфере F_2.

Ионы Г. в виде лигандов входят в состав молекул многочисленных комплексных соед., фтор и хлор участвуют в образовании мостиковых связей, напр. в Al_2Cl_6, Ta_4F_{20}. Наиб активны атомарные и ионизированные Г., к-рые получают в плазме, газовых разрядах или термокаталитич. разложением молекул X_2 и используют для синтеза термически нестойких галогенидов или ионного травления пов-стей металлов, полупроводниковых материалов.

Г. (за исключением астата) широко распространены в природе; они входят в состав мн. минералов, содержатся в морской воде; в своб. виде не встречаются

Все Г. ядовиты и обладают бактерицидными св-вами.

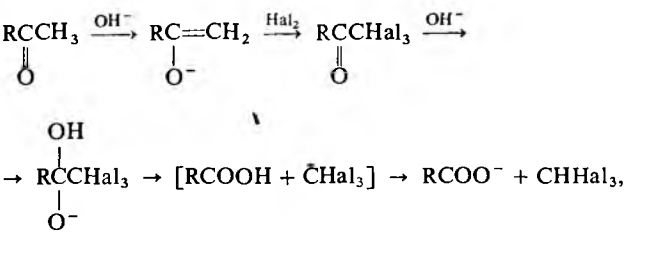
Соединения, напоминающие по хим. св-вам Г, напр. дициан $(CN)_2$, диоксоциан $(CON)_2$, дитноциан $(SCN)_2$, наз. псевдогалогенами, а соли металлов, содержащие группы CN, CON, SCN, – псевдогалогенидами.

Э Г Раков

ГАЛОФО́РМНАЯ РЕА́КЦИЯ (галоформное расщепление), расщепление соед., содержащих ацетильную группу, под действием щелочи и галогена (или гипогалогенита) на карбоновые к-ты, в молекулах к-рых на один атом С меньше, чем в исходном соед, и на галоформ (хлороформ, бромоформ или иодоформ), напр.

$$RC(=O)CH_3 \xrightarrow{OH^-} RC(O^-){=}CH_2 \xrightarrow{Hal_2} RC(=O)CHal_3 \xrightarrow{OH^-}$$

$$\rightarrow RC(OH)(O^-)CHal_3 \rightarrow [RCOOH + \bar{C}Hal_3] \rightarrow RCOO^- + CHHal_3,$$



где R = H, Alk, алкенил; Hal = Cl, Br, I.

Р-цию проводят при 0–20 °C (реже при 50–70 °C) в водно-диоксановом р-ре или в воде при строгом контроле pH. Выходы галоформа и карбоновой к-ты достигают 90%, но уменьшаются, если R в алкилметилкетоне содержит атомы

Н, легко замещаемые на галоген, или если р-цию проводят в слишком разбавленных р-рах. В последнем случае в кач-ве побочного продукта может образовываться тетрагалогеиид углерода:

$$HCHal_3 + NaOHal \rightarrow CHal_4 + NaOH$$

С трудом расщепляются кетоны, содержащие заместители, экранирующие карбоиильную группу, иапр. *о, о*-дизамещеиные ацетофенона. В этом случае тригалогенопроизводные кетонов можно легко выделить, т. к. их расщепление достигается только при длительном кипячении с конц. р-рами щелочей.

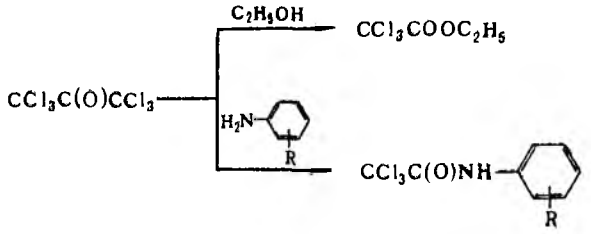
Р-ция, подобная Г. р.,– разложеиие галогеикетонов действием фенолов в присут. каталитич. кол-в алкоголятов или RCOOK, напр.:

$$PhC(O)CCl_3 + C_6H_5OH \rightarrow PhCOOC_6H_5 + CHCl_3$$

С галогенирующими агентами с образованием галоформов реагируют также этанол и нек-рые др. спирты, к-рые в условиях Г. р. на промежут. стадии окисляются до ацетальдегида и алкилметилкетонов. По такому же механизму, как Г. р., реагируют α- и β-кетоэфиры и β-дикетоны. В этом случае галогенируются не метильные, а метилеиовые или метиновые группы, напр.:

$$o\text{-}O_2NC_6H_4CH_2C(O)COOR \xrightarrow{NaOBr} \rightarrow o\text{-}O_2NC_6H_4CHBr_2 + (COOR)_2$$

Г. р. используют для получения пивалиновой, *трет*-бутилуксусной и нек-рых двухосновных (напр., алкилянтарных) и ненасыщ. к-т, расщепление гексахлорацетона – для трихлорацетилирования спиртов, фенолов и аминов, напр.:



Иодоформная р-ция применяется для доказательства структуры орг. соед. и количеств. анализа.

Лит.: Органикум, пер. с нем., [т.] 2, М., 1979, с. 35–37; Fuson R.C., Bull B.A., «Chem. Rev.», 1934, Bd 15, S. 275–309; Freedlander R.S. [a.o.], «J. Organ. Chem.», 1981, v. 46, № 17, p. 3519–21.

Г. А. Артамкина.

ГАЛОХРО́МИЯ, см. *Цветность органических соединений.*

ГАЛУ́РГИЯ (от греч. hâls – соль и érgon – дело, работа, буквально – соляное дело), раздел хим. технологии, включающий изучение состава и св-в прир. солевого сырья и разработку способов пром. получения из него минер. солей. Осн. виды сырья для галургич. пром-сти – отложения солей (гл. обр. поваренной, калийных и магниевых) и минерализованные воды (океанская и морская вода, прир. рассолы, образовавшиеся при испарении морской воды, рассолы соляных озер, подземные рассолы).

Задачи Г. – изучение условий формирования солевых месторождений, их минералогич. состава и строения; исследование физ.-хим. св-в солей и их р-ров; разработка пром. способов выделения из солевого сырья разл. продуктов – *калия сульфата, калия хлорида, магния сульфата,* хлорида магния, *натрия сульфата, натрия хлорида, натрия карбоната,* соед. брома, иода, бора и др.

Для решения этих задач Г. использует методы *физико-химического анализа.* Так, процессы, происходящие при концентрировании морской воды и прир. рассолов, изучают, используя диаграммы р-римости водно-солевых систем. Эти же диаграммы применяют для разработки галургич. произ-в. Наиб. важна т. наз. «морская система», содержащая сульфаты и хлориды Na, K, Mg, к-рая моделирует рассолы морского типа.

Для Г. характерно комплексное использование сырья. Так, из рассолов морского типа добывают хлориды и сульфаты Na, K и Mg. Из рапы соляных озер, кроме перечисленных соед., получают соду, буру, соли Li. Из нефтяных вод извлекают бром и иод, при переработке прир. калийных солей – соли K, Mg, Rb, Cs и бром. Для разделения солей Г. использует процессы – выпаривание, растворение, кристаллизацию, а также флотацию, экстракцию и др.

Большой вклад в развитие Г. внесли Я. Х. Вант-Гофф, а также Н. С. Курнаков и В. П. Ильинский с сотрудниками.

Лит.: Здановский А. Б., Галургия, Л., 1972; Позин М. Е., Технология минеральных солей, Л., 1974; Галургия. Теория и практика, под ред. И. Д. Соколова, Л., 1983.

В. П. Данилов.

ГАЛЬВА́НИ-ПОТЕНЦИА́Л, см. *Межфазные скачки потенциала.*

ГАЛЬВАНИ́ЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕ́НТЫ, единичные ячейки хим. источников тока, предназначенных для однократного электрич. разряда (непрерывного или прерывистого). После разряда Г. э., в отличие от *аккумуляторов,* теряют работоспособность. Иногда термин «Г. э.» применяют и для обозначения единичных ячеек аккумуляторных батарей, к-рые предназначены для многократного использования, т. е. после разряда м. б. снова заряжены. Главные составные части Г. э.: два электрода разл. природы и электролит. Обычно электроды – это металлич. пластинки или сетки, на к-рые нанесены реагенты («активные в-ва»); на отрицат. электрод – восстановитель (Zn, Li и др.), на положительный – окислитель (оксиды Mn, Hg и др., а также соли). На каждом из электродов, погруженных в электролит, устанавливается определенный потенциал (окислит.-восстановит. потенциал данной электродной р-ции); разность этих потенциалов в отсутствие тока наз. напряжением разомкнутой цепи (НРЦ). При соединении электродов между собой с помощью внеш. электрич. цепи электроны начинают перетекать от отрицат. электрода к положительному – возникает электрич. ток. Суммарная электрохим. р-ция на обоих электродах наз. токообразующей; по мере ее протекания восстановитель отдает, а окислитель присоединяет электроны. Ток прекращается при размыкании внеш. цепи, а также после израсходования запаса хотя бы одного из реагентов. Побочные хим. или электрохим. р-ции приводят к саморазряду Г. э., ограничивающему длительность их хранения, к-рая для лучших образцов может достигать 10 лет. Г. э. применяют гл. обр. для питания переносной аппаратуры (напр., транзисторных радиоприемников) и поэтому изготавливают преим. с невыливающимся электролитом (загущенным или твердым). В отличие от аккумуляторов, Г. э. не нуждаются в особом уходе при эксплуатации.

Наиб. распространены марганцево-цинковые элементы (окислитель – MnO_2, восстановитель – Zn) с солевым электролитом (р-р NH_4Cl и др.) или щелочным (р-р KOH). Для них НРЦ 1,5–1,8 В, уд. энергия 10–80 Вт·ч/кг. Стоимость элементов сравнительно невелика, и их мировое произ-во достигает 8–10 млрд. штук в год. Элементы со щелочным электролитом дороже, но обладают лучшими характеристиками, особенно при низких т-рах и повыш. токах разряда.

Для ртутно-цинковых элементов (окислитель – HgO) со щелочным электролитом НРЦ 1,35 В, уд. энергия до 400 Вт·ч/л. Их изготавливают в виде малогабаритных («пуговичных») герметичных устройств и применяют для питания радиоприемников, кино- и фотоаппаратуры и т. п.

В воздушно-цинковых элементах окислителем вместо относительно дорогих оксидов металлов служит O_2 воздуха, к-рый участвует в р-ции на электроде, изготовленном из каталитически активного угля. Спец. отверстие в крышке обеспечивает своб. доступ воздуха к электроду. Отсутствие заложенного запаса окислителя обеспечивает высокие значения уд. энергии – до 250 Вт·ч/кг. Недостатки этих элементов – небольшое значение разрядного тока и сравнительно быстрый саморазряд, что обусловлено взаимод. щелочного электролита с окружающей атмосферой. В результате электролит высыхает либо взаимод. с

CO_2 воздуха (карбонизируется). Поэтому такие элементы пока не получили широкого распространения.

В Г.э. с неводными электролитами возможно применение очень активных восстановителей (напр., щелочных металлов) и окислителей, к-рые в водных р-рах неустойчивы. При использовании расплавленных или твердых электролитов такие Г.э. могут работать при повыш. т-рах. В литиевых элементах на основе апротонных р-рителей восстановителем служит тонкий лист Li, напрессованный на пластину или сетку из Ni или Cu. Окислители – гл. обр. твердые MnO_2 или фторированный графит. Разработаны элементы с р-рителями, выполняющими одновременно роль окислителя, – жидкие $SOCl_2$ или сжиженным SO_2. Токообразующие р-ции приводят к непосредственному восстановлению молекул р-рителя под действием Li; детальный механизм разряда окончательно не установлен. Благодаря высокому отрицат. потенциалу Li и его малому расходу литиевые элементы имеют высокие НРЦ (2,5–3,5 В) и уд. энергию (250–600 Вт·ч/кг). Литиевые элементы применяют преим. для питания кардиостимуляторов, микрокалькуляторов и др. миниустройств.

Разновидность Г.э. – резервные элементы, в к-рых с целью снижения саморазряда электролит разобщен с электродами или находится в твердом неионопроводящем состоянии. Непосредственно перед использованием таких Г.э. электроды приводят в контакт с электролитом или расплавляют электролит. Напр., при изготовлении т. наз. водоактивируемых Г.э. безводную щелочь или соль закладывают в мешочках в межэлектродное пространство; перед эксплуатацией в отверстие в крышке заливают воду, и образуется электролит требуемой концентрации.

Лит.: Коровин Н. В., Новые химические источники тока, М., 1978; Багоцкий В. С., Скундин А. М., Химические источники тока, М., 1981, с. 208–99.

В. С. Багоцкий.

ГАЛЬВАНОПЛАСТИКА, см. *Гальванотехника.*

ГАЛЬВАНОСТЕГИЯ, см. *Гальванотехника.*

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА, получение на пов-сти изделия или основы (формы) слоев металлов из р-ров их солей под действием постоянного электрич. тока. Различают: 1) гальваностегию – нанесение на пов-сть изделия тонких, обычно до неск. десятков мкм, металлич. покрытий и 2) гальванопластику – осаждение толстых, часто достигающих неск. мм, легко отделяющихся от основы (формы) слоев металла, точно воспроизводящих рельеф основы. При прохождении тока через р-р соли положит. ионы металла, образующиеся на аноде, присоединяя электроны, образуют на катоде нейтральные атомы, металл кристаллизуется и покрывает катод сплошным слоем (см. *Электрокристаллизация*). Разряду ионов предшествует их миграция и диффузия в р-ре. Катодом служит покрываемое изделие или основа, анодом – обычно тот же металл, к-рый выделяется на катоде. Если применяют нерастворимые аноды, в электролит периодически добавляют соединения осаждаемого металла; при этом вместо анодного растворения происходят др. анодные р-ции, напр. выделение O_2. Эффективное ср-во регулирования св-в покрытия – введение в электролит орг. добавок, к-рые, адсорбируясь на пов-сти осаждаемого металла, меняют условия его кристаллизации. Ми. металлы выделяются на катоде совместно с H_2, к-рый понижает выход металла по току и изменяет св-ва покрытий. Скорость выделения H_2 обычно регулируют добавлением в электролит буферирующих неорг. соединений. Для повышения электропроводности р-ров в них дополнительно вводят неорг. соли.

Гальваностегия. Используется для повышения коррозионной стойкости и износостойкости изделия, улучшения отражат. способности его пов-сти, повышения электрич. проводимости и магн. характеристик, облегчения пайки, а также для декоративной отделки. Наиб. распространенные процессы – цинкование, никелирование, медненне, хромированне, кадмирование и оловянирование (см. табл.).

Цинкование применяют в осн. для защиты изделий из черных металлов (стали и чугуна) от атмосферной и высокотемпературной газовой коррозии. Стандартный электродный потенциал Zn более отрицателен, чем Fe, и в контакте с последним (при наличии влаги) Zn анодно растворяется, тем самым защищая Fe. Толщина покрытия – от 0,005 до 0,5 мм. Используют кислые электролиты (сульфатные, хлоридные, фтороборатные) и щелочные (цианидные, цинкатные, пирофосфатные, аммиакатные). В кислых электролитах с pH 3–5 покрывают изделия несложной формы, в т. ч. проволоку и ленту. Слабокислые (pH 5–6) электролиты на основе хлоридов или сульфатов Zn, содержащие орг. добавки, обеспечивают более высокую скорость осаждения покрытий с повыш. светорассеивающей способностью. Цианидные электролиты дают возможность получать блестящие мелкокристаллич. покрытия на изделиях сложной формы, осн. недостаток этих р-ров – высокая токсичность. Лишены этого недостатка цинкатные электролиты, осн. компоненты к-рых – $Na_2Zn(OH)_4$ или $K_2Zn(OH)_4$ и свободный NaOH или KOH; добавление к ним нек-рых орг. соед. обеспечивает осаждение блестящих покрытий при большой скорости процесса.

НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫЕ СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Компоненты (их концентрация, г/л)	Т-ра, °С	Плотность тока, А/дм²
Цинкование		
$ZnSO_4$ (200–250), Na_2SO_4 (50–100), $Al_2(SO_4)_3$ (20–30), Декстрин (8–10)	15–30	1–4
ZnO (10–18), NaCN (20–30), NaOH (50–70), Na_2S (0,5–5,0) Глицерин (0,5–1,0)	15–40	0,5–2,0
Никелирование		
$NiSO_4$ (140–200) $NiCl_2$ (30–40) H_3BO_3 (25–40)	20–55	0,5–2,0
Меднение		
$CuSO_4$ (150–250) H_2SO_4 (50–70)	25–45	1–8
CuCN (50–70) NaCN (своб.) (10–25)	40–50	1–3
Хромирование		
CrO_3 (150–250) H_2SO_4 (1,5–2,5)	45–60	12–55
Кадмирование		
$CdSO_4$ (40–60) H_2SO_4 (40–60) Na_2SO_4 (40–60) ПАВ (3–5)	15–50	1–6
Оловянирование		
$SnSO_4$ (25–50) H_2SO_4 (50–100) ПАВ (2–5)	15–30	1–2
Na_2SnO_3 (45–90) NaOH (9–17) CH_3COONa (15–20)	60–80	0,5–2,0
Свинцевание		
$Pb(BF_4)_2$ (125–200) HBF_4 (40–60) ПАВ (0,5–1,0)	15–30	0,5–2,0
Золочение		
$KAu(CN)_2$ (6–15) KCN (10–20)	18–30	0,1–0,3
Серебрение		
$KAg(CN)_2$ (37–56) KCN (своб.) (20–40) K_2CO_3 (20–30)	18–30	0,3–1,5
Палладирование		
$PdCl_2$ (6–18) $(NH_4)_2HPO_4$ (15–25) Na_2HPO_4 (100–130) $C_7H_6O_2$ (2,5–3,0)	50–60	0,1–0,2
Родирование		
$Rh(SO_4)_3$ (8–16) H_2SO_4 (48–52)	15–30	0,4–0,8
Платинирование		
H_2PtCl_6 (4) $(NH_4)_2HPO_4$ (20) Na_2HPO_4 (100)	65–70	0,1

Никелирование применяют для защиты от коррозии изделий из стали и цветных металлов (меди и ее сплавов), декоративной отделки их пов-сти и придания нек-рых других св-в. Никелевые покрытия по отношению к железу являются катодными и могут служить защитными только при условии отсутствия в них пор. Поэтому сталь покрывают сначала слоем Cu (25–35 мкм), а затем Ni (10–15 мкм). Наиб. широко применяют сульфатно-хлоридные электролиты, в меньшей степени – сульфаматные, фтороборатные, цитратные и др. Из электролитов с добавками производных бутиндиола осаждаются мелкозернистые, эластичные, ровные и блестящие покрытия. Осн. недостаток покрытий: малая коррозионная стойкость, обусловленная включениями серы. Избежать этого можно нанесением двух- или трехслойных покрытий; при одинаковой общей толщине трехслойное покрытие примерно в 1,5–2 раза более коррозионностойко, чем двухслойное, и в 3–4 раза – чем однослойное. При трехслойном никелировании первый слой осаждают из электролита с выравнивающей добавкой, не содержащей серы. Второй слой (1–2 мкм) содержит 0,1–0,2% S, третий, блестящий, – ок. 0,05% S. При контакте с агрессивной средой в порах покрытия растворяется наименее коррозионностойкий второй слой.

Повыш. стойкостью отличаются также композиционные блестящие никелевые покрытия, содержащие мелкодисперсные диэлектрич. частицы – каолин, карбиды, SiO_2 и др. Осажденный на такое покрытие слой Cr приобретает микропористую структуру, к-рая снижает интенсивность коррозии Ni. Для декоративных целей разработано серебристо-матовое (велюровое) никелирование.

Меднение применяют перед осаждением никелевых и нек-рых др. покрытий на сталь, цинк, цинковые и алюминиевые сплавы, а также для защиты стальных изделий от цементации. Используют кислые (сульфатные, фтороборатные, нитратные) и щелочные (цианидные, пирофосфатные, этилендиаминовые) электролиты. Наиб. распространенный сульфатный электролит устойчив и позволяет осаждать Cu со 100%-ным выходом по току. Недостаток кислых электролитов – получение из них покрытий с низкой рассеивающей способностью. Перед нанесением блестящих никелевых покрытий осаждают слой блестящей меди из сульфатного электролита с добавкой орг. в-в, к-рые обеспечивают выравнивание и зеркальный блеск медного покрытия. Повышение рассеивающей способности достигается уменьшением в сульфатных электролитах концентрации $CuSO_4$ и увеличением концентрации H_2SO_4. Такие электролиты, содержащие также орг. добавки, применяют, напр., для меднения печатных плат. Щелочные электролиты, в отличие от кислых, дают возможность осаждать Cu на сталь, цинковые и др. сплавы с менее электроположительным, чем у Cu, стандартным потенциалом, т.к. образующиеся в р-рах комплексные соли Cu сдвигают ее потенциал к более отрицат. значениям. Покрытия, осаждаемые из цианидных р-ров, отличаются мелкозернистой структурой; они более равномерным слоем, чем покрытия из щелочных электролитов, покрывают пов-сть изделия. Однако цианидные электролиты токсичны и неустойчивы по составу.

Хромирование обеспечивает нанесение покрытий, отличающихся большой твердостью, износоустойчивостью, жаростойкостью, высокой отражат. способностью, быстрой пассивацией, обусловливающей значит. коррозионную стойкость. Защитно-декоративные покрытия с зеркальным блеском осаждают слоем толщиной 0,25–0,5 мкм на детали, предварительно покрытые Cu (20–40 мкм) и Ni (10–15 мкм). Блестящие покрытия повышают срок службы медицинских и др. режущих инструментов; с их помощью восстанавливают размеры деталей, повышают их поверхностную твердость и износостойкость. Покрытия большой толщины (до сотен мкм), т. наз. твердый хром, осаждают непосредственно на изделия без промежут. подслоя. Они применяются для восстановления изношенных частей моторов и др. механизмов, уменьшения износа пов-стей деталей машин. Повышению защитных св-в блестящих покрытий способствует применение двойного пористого хромирования (дуплекс). Сначала осаждается слой блестящего, без трещин, Cr, к-рый заполняет все микроуглубления повсти; затем наносится более тонкий слой блестящего Cr с густой сеткой микротрещин. Общая толщина – 1,25–2,5 мкм. Микропористые покрытия состоят из одного слоя Cr толщиной 0,3 мкм, к-рый осаждают на композиц. никелевые покрытия. Микротрещины и микропоры понижают плотиость локальных токов коррозии и повышают коррозионную стойкость комбиииров. покрытий.

Осн. компоненты электролита – CrO_3 и H_2SO_4. Из таких электролитов Cr осаждается с выходом по току 12–20%, остальная часть тока расходуется иа восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} и выделение H_2. Для поддержания иеобходимой концентрации анионов SO_4^{2-} и SiF_6^{2-} в электролит добавляют малорастворимые соли – $SrSO_4$ и K_2SiF_6. Такие электролиты более стабильны по составу, обеспечивают повыш. выход по току и лучшую рассеивающую способность. Высоким выходом по току (до 40%) отличаются электролиты с добавкой NaOH, наз. тетрахроматными. Они содержат также Ti, Zr и нек-рые др. металлы.

Для защитно-декоративных целей применяют также покрытия «черным хромом», обладающие более высокой коррозионной и износостойкостью, чем обычные блестящие. Черный хром уменьшает отражение света пов-стью на 90%. Для черного хромирования используют р-ры хромовой к-ты с добавками уксусной к-ты, оксалата железа, ванадата аммония и др.

Кадмирование применяют для защиты изделий от коррозии в атмосфере или в средах, содержащих хлориды (напр., в морской воде). Используют кислые и щелочные электролиты. Применение спец. добавок позволяет получать мелкокристаллич. блестящие покрытия.

Оловянирование применяют для защиты изделий от коррозии в орг. к-тах, содержащихся в пищ. продуктах; значит. кол-во Sn расходуется на лужение консервной жести. Покрытия улучшают электрич. проводимость и облегчают пайку контактов. Оловянирование производят в кислых (сульфатных, фтороборатных), а также щелочных (станнатных, пирофосфатных и др.) электролитах. Наиб. распространены сульфатные электролиты с добавками ПАВ; из них осаждают мелкокристаллич. блестящие оловянные покрытия.

Золочение обеспечивает высокие хим. стойкость и электрич. проводимость, а также декоративные св-ва покрытий. Золотом покрывают электрич. контакты, лаб. приборы, ювелирные изделия, музыкальные ииструменты, спец. прожекторы и др. изделия. Осн. компонент электролитов золочения – дициаиоаурат калия. Для техн. целей применяют слабокислые, нейтральные и щелочные электролиты, из к-рых осаждаются покрытия высокой чистоты (99,99% Au). Для декоративной отделки изделий осаждают блестящие покрытия из электролитов, содержащих неорг. и орг. добавки.

Серебрение широко примеияют в радиопромышленности, радиоэлектронике, произ-ве средств связи и ЭВМ для обеспечения высокой электрич. проводимости контактов. Высокая отражат. способность серебра используется при покрытии фар, прожекторов, а его хим. стойкость в щелочных р-рах и орг. к-тах – при защите хим. аппаратуры и приборов. Недостаток покрытий: чувствительность к соед. серы, под влиянием к-рых возникает плеика сульфида серебра, снижающая декоративные св-ва покрытия. Разновидность наиб. распространенных цианидных электролитов серебрения – гексацианоферратный (железистосинеродистый), к-рый менее токсичен, т.к. в нем отсутствует свободный KCN.

Покрытия металлами платиновой группы (Pt, Pd, Rh) применяют в радиотехн. и электронной пром-сти при изготовлении электрич. контактов, для защиты пов-сти серебра от потускнения и деталей точной аппаратуры от

коррозии. Платиновые покрытия, в частности, применяют в хим. пром-сти для получения титанплатиновых анодов.

Практич. применение находят также покрытия Fe, Co, Pb, As, Sb, Bi, Ga, In, Ge, Mn и др. металлами, осаждаемыми из водных р-ров. Для алюминирования используют орг. р-рители.

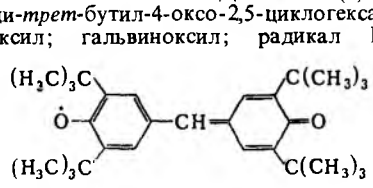
Покрытия металлич. сплавами, содержащими два, реже три компонента, применяют для экономии одного из металлов или улучшения св-в покрытия. Получены покрытия из сплавов большинства металлов, к-рые м. б. выделены из водных р-ров, а также сплавов, содержащих W, Mo, P, S и нек-рые др. элементы, в чистом виде из водных р-ров не выделяющиеся.

Гальванопластика. Используется для изготовления и размножения металлич. копий. Осн. ее преимущество перед др. методами – высокая точность воспроизведения микро- и макрогеом. рельефа. Этим методом изготовляют матрицы для грампластинок, печатные стереотипы, клише, валки для тиснения кож, тонкие металлич. сетки, фольгу, копии с произведений искусства и др. Разновидность гальванопластики, электролитическое формование,– изготовление объемных деталей. Этим способом производят волноводные узлы для радиотехн. пром-сти, трубы разл. диаметра, рефлекторы, коробки для аккумуляторов, сопла, детали авиац. техники, прессформы и др.

Технология включает изготовление формы, подготовку ее пов-сти, электроосаждение металла, отделение готового изделия от формы. Разработаны также комбиниров. гальванопластич. процессы, основанные на электроосаждении относительно тонкого слоя металла с послед. обволакиванием его пластмассой. Форму изготавливают из металла (сталь, Zn, Cu, Al и др.) или из воска, гипса, пластмассы. Перед электроосаждением пов-сть формы очищают от загрязнений, наносят на нее проводящий слой (если форма из неметаллич. материала), затем разделит. слой для предотвращения прочного сцепления осаждаемого металла с пов-стью формы. При выборе электролитов для осаждения осн. слоя металла учитывают требуемые физ.-мех. св-ва слоя, равномерность распределения тока и металла по пов-сти катода, отсутствие склонности к дендритообразованию, скорость осаждения металла. Разработаны электролиты для осаждения Cu, Ni, Co, Fe, Ag, Au, Zn, Sn, Al и др; наиб. широко применяют Cu и Ni. Разработаиа технология осаждения жаростойких металлов и сплавов, комбиниров. слоев металлов с порошками тугоплавких соединений. Медь осаждают из сульфатных, фтороборатных, пирофосфатных, кремнефторидиых, цианидных и нитратных р-ров, никель – из сульфатных, хлоридных, фтороборатных и сульфаматных.

Лит. Блестящие электролитические покрытия, под ред. Ю Матулиса, Вильнюс, 1969, Инженерная гальванотехника в приборостроении, под ред А М Гинберга, М, 1977; Кудрявцев Н Т, Электролитические покрытия металлами, М, 1979, Вячеславов П М, Волянюк Г А, Электролитическое формование, Л, 1979, Казначей Б Я, «Ж Всес хим о-ва им Д И Менделеева», 1980, т 25, № 2, с 192–202, Матулис Ю Ю, там же, с 122–28, Гальванические покрытия в машиностроении, под ред М А Шлугера, т 1, М, 1985 *Р М Вишомирскис*

ГАЛЬВИНОКСИ́ЛЬНЫЙ РАДИКА́Л (2,6-ди-*трет*-бутил-4-[(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксо-2,5-циклогексадиенилиден)метил]феноксил; гальвиноксил; радикал Коппингера),



мол. м. 421,65; синие кристаллы; т. пл. 158 °С; легко раств. в орг. р-рителях. Парамагнитен в широком интервале т-р. Оба фенильных кольца эквивалентны, длина связей С—О 0,127 нм. Спектр ЭПР (две группы по 5 линий) характеризуется константами сверхтонкого взаимодействия $a_1 = 0{,}57$ мТ и $a_2 = 0{,}14$ мТ. Г. р. получен действием $K_3[Fe(CN)_6]$ или PbO_2 на *бис*-(2,6-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифеиил)метан. Г. р – один из наиб устойчивых *ароксильных радикалов* При действии восстаиовителей, напр. щелочных металлов или аскорбиновой к-ты, превращ. в соответствующий фенол. Г. р.– эффективный акцептор активных своб. радикалов. Впервые синтезирован Г. Коппингером в 1957.

Лит. Походенко В. Д., Феноксильные радикалы, К, 1969

ГА́ММА-АБСОРБЦИО́ННЫЙ АНА́ЛИЗ, метод элементного анализа, основанный на измерении степени ослабления потока γ-излучения при прохождении его через исследуемый образец. Для узкого моноэиергетич. пучка γ-излучения справедливо соотношение: $N = N_0 e^{-\mu_m \rho d}$, где N_0 и N – потоки γ-кваитов соотв. до и после прохождения через слой в-ва, μ_m – массовый коэф. ослабления, $\rho = \sum C_i$ – плотность в-ва, C_i – концентрация i-того элемента, d – массовая поверхностная плотность в мг/см^2 или г/см^2

К оси. процессам, происходящим при взаимод. γ-излучения с в-вом, относятся: 1) фотоэффект – передача энергии фотона E связаиному электрону атома; преобладает в области E, ненамного больших, чем энергии связи электронов; сечение (вероятность) фотоэффекта $\tau \sim Z^5/ME^{3,5}$, где Z – ат. номер элемента, M – его ат. масса; 2) эффект Комптона – рассеяние фотонов своб. электронами; играет роль при $E > 0{,}511$ МэВ; сечение комптоиовского рассеяния $\sigma \sim Z \ln E/ME$ и слабо меняется в зависимости от Z (исключение – тяжелые элемеиты); 3) образование электронно-позитронных пар, к-рое возможно при $E > 1{,}022$ МэВ; сечение этого процесса $\chi \sim Z^2 \ln E$.

Наиб. избирательность Г.-а. а. наблюдается, когда ослабление γ-излучеиия определяется фотоэффектом. Энергию источиика подбирают так, чтобы ослабление γ-излучения в аиализируемом в-ве определялось концентрацией C_i исследуемого элемента с ат номером Z_i. Фотоэффект преобладает при энергиях фотонов не выше ~ 0,2 МэВ (для легких и средних элементов) или ~ 0,5 МэВ (для тяжелых элементов). Ниж. граница энергии фотонов объясияется слабой проникающей способностью фотонов малых энергий и составляет ок. 20–50 КэВ.

При определении к.-л. элемента в в-ве в присут. др. элементов с близкими Z для повышения избирательиости примеияют т. наз. абсорбциометрию по K- или L-краю поглощения. В этом случае используют источники γ-излучения с энергией фотонов неск. большей, чем энергии связей K- или L-электронов атомов определяемого элемента. Анализ многокомпонентиых сред осуществляют с помощью двух и более источников с разл. энергиями фотонов.

Массовая поверхностная плотность анализируемого в-ва выбирается из условия $\mu_m \rho d = 1–2$. В этом случае статистич. и аппаратурная составляющие погрешности приблизительно равны и иеобходима миним. активность источника.

Для регистрации γ-излучения используют сцинтилляционные (на основе NaI, CsI) или полупроводниковые (на основе Ge, Si, $CdTe_2$) детекторы, счетчики Гейгера – Мюллера и др. Нуклиды, используемые в кач-ве источников γ-квантов, должны давать моноэнергетич. излучение с энергией, обеспечивающей макс. сечение фотоэффекта для определяемого элемента, иметь длительный период полураспада и высокий выход γ-квантов. Наиб часто применяют ^{241}Am, ^{170}Tm, ^{57}Co, а также ^{90}Sr и ^{147}Pr (для получения тормозного излучения).

Диапазон определяемых концентраций большинства элемеитов (с $Z \geqslant 13$) – $n \cdot 10^{-1}$ – $n \cdot 10\%$ по массе. Время, необходимое для проведеиия определений, составляет неск минут. Погрешность анализа 1–5%.

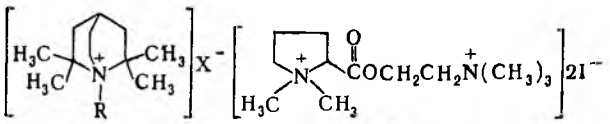
Г.-а. а. применяют для экспрессного неразрушающего анализа разл. материалов.

Лит. Шумиловский Н Н, Мельтцер Л В, Катмаков А А, Радиоизотопные методы автоматического контроля состава сложных сред, М – Л, 1964, Фролов В В, Ядерно-физические методы контроля делящихся веществ, М, 1976 *Э М Центер В Ф Косицын*

ГА́ММА-РЕЗОНА́НСНАЯ СПЕКТРОСКОПИ́Я, см. *Мёссбауэровская спектроскопия.*

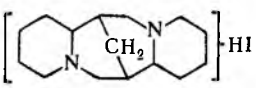
ГА́ММЕТА УРАВНЕ́НИЕ, см. *Корреляционные соотношения.*

ГАНГЛИОБЛОКИ́РУЮЩИЕ СРЕ́ДСТВА (ганглиоблокаторы, ганглиолитики, ганглиоплегики), лек. в-ва, избирательно тормозящие передачу нервного возбуждения в симпатнч. и парасимпатич. узлах (ганглиях); блокируют также ф-ции каротидных клубочков и мозгового в-ва надпочечников. Блокада ганглиев приводит к расширению мелких кровеносных сосудов, уменьшению интенсивности работы сердца, понижению артериального давления, ослаблению перистальтики желудка и кишечника и др.

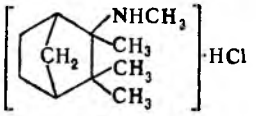


I

II



III



IV

По хим. строению Г. с. относятся к четвертичным аммониевым соед. [напр., *бензогексоний*, имехин (ф-ла I; R = = CH_3, X = I), гигроний (II)], вторичным и третичным аминам [напр., пахикарпин (III), темехин (I, R = H, X = Br), мекамиламин (IV)]. Среди полиметилен-*бис*-триметиламмониевых соед. наиб. активностью обладают имеющие 5 или 6 метиленовых групп между четвертичнымн атомами N. При парентеральном введении четвертичные аммониевые соед. обычно более активны, чем третичные или вторичные амины, однако они плохо всасываются из кишечника. Это связано с ограниченной способностью тетраалкиламмониевых ионов проходить через клеточные мембраны; в тканях они находятся во внеклеточиой среде и ие проникают через гемато-энцефалич. барьер. Вторичные и третичные амины лишены этих недостатков.

Г. с. применяют при эндартериитах, гипертонич. болезни, язвенной болезни желудка и 12-перстной кишки и др.

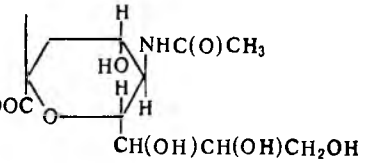
Лит. Харкевич Д. А, Ганглионарные средства, М., 1962, Машковский М. Д, Лекарственные средства, 9 изд, ч 1, М, 1984, с 248–57

Б. А Медведев

ГАНГЛИОЗИ́ДЫ (сиалогликосфинголипиды), гликосфинголипиды общей ф-лы $RCH(OH)CHCH_2OX$, где X – углеводная цепь, содержащая остатки сиаловых к-т, связанных с остатком галактозы или гексозамина (см., напр., ф-лу I в ст. *Гликосфинголипиды*; Y – остаток N-ацетил- или N-гликолилнейраминовой к-ты, к-рые наз. сиаловыми к-тами – см. ф-лу).



В названиях Г. используют сочетание из двух букв – G (указывает принадлежность соед. к Г.) и M, D, T или Q (показывают число сиаловых к-т в молекуле – соотв. 1, 2, 3 или 4) и цифры (иногда с буквами) в ниж. индексе, обозначающие конкретное в-во. Соед. I (ф-ла в ст. Гликосфинголипиды, Y – остаток N-ацетилнейраминовой к-ты) по этой номенклатуре обозначается GM_1. В соответствии с правилами ИЮПАК это соед. обозначается $II^3AcNeuGgOse_4Cer$, где римская цифра показывает положение остатка моносахарида (считая от церамида; в общей ф-ле X-H), с к-рым связан остаток сиаловой к-ты, цифра в верх. индексе – номер углеродного атома в цикле, с к-рым связана эта к-та, $AcNeuGgOse_4$ – олигосахаридная цепь (AcNeu – остаток N-ацетилнейраминовой к-ты, $GgOse_4$ – остаток ганглиотетраозы), Cer – остаток церамида.



Остаток N-ацетилнейраминовой к-ты

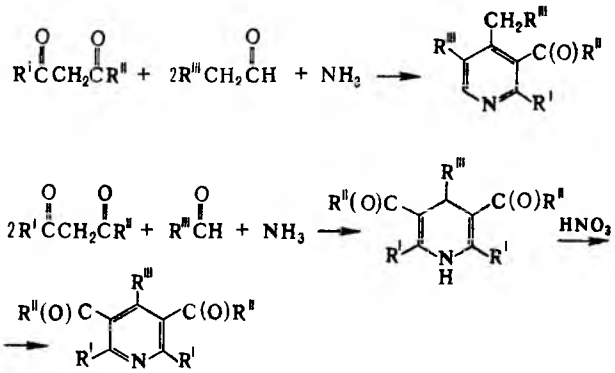
Г. широко распространены в тканях животных, особенно в мозге. В растениях и микроорганизмах не встречаются. Локализованы в осн. на пов-сти плазматич. мембраны клетки. Как и др. гликосфинголипиды участвуют в процессах регуляции роста и адгезии клеток, межклеточных взаимодействиях, иммунологич. процессах. Могут входить в состав рецепторов токсинов (напр., GM_1 входит в состав рецептора токсина холеры), пептидных гормонов, нек-рых вирусов и интерферона.

В клетке Г. синтезируются в аппарате Гольджи путем переиоса остатков моиосахаридов и сиаловых к-т от уридиндифосфатсахаров и цитидинмоиофосфатсиаловых к-т в присут. специфич. гликозилтрансфераз и сиалилтрансфераз к церамиду. При нарушении метаболизма Г. возникают болезни (ганглиозидозы). Измеиение биосинтеза Г. происходит и при злокачественной трансформацин клеток. В препаративиых кол-вах Г. получают из прир. источников, в осн. из мозга.

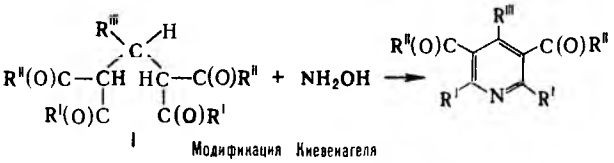
Лит. Проказова Н. В, в сб.: Успехи биологической химии, т. 23, М., 1982, с. 40–60.

Э. В. Дятловицкая.

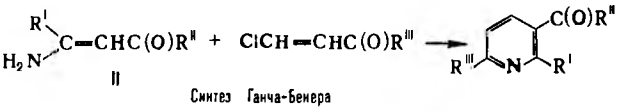
ГА́НЧА СИ́НТЕЗЫ. 1) Получение пиридинов циклоконденсацией β-дикарбонильных соед. (иапр., β-дикетонов, эфиров малоновой к-ты и β-кетокислот) с альдегидами и NH_3 непосредственно или через стадию окисления первоначально образующихся дигидропиридинов (в зависимости от строения и соотношения введенных в реакцию компонентов):



Промежут. соед. (ф-лы I и II), вероятно образующиеся в ходе Г. с., м. б. синтезированы отдельно и использованы как исходные соед. в модификациях Г. с. – р-циях с NH_2OH (модификация Киёвенагеля) или β-хлорвинилкетонами (синтез Ганча-Бейера):



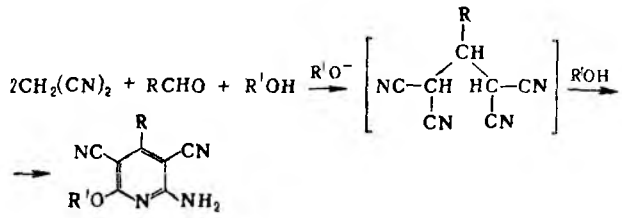
Модификация Киевенагеля



Синтез Ганча-Бенера

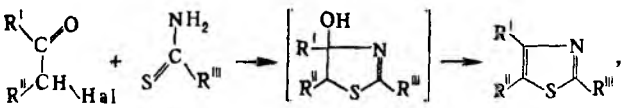
Для синтеза пиридинов м. б. использованы также нитрил β-аминокротоновой к-ты, цианоуксусный эфир, циаиацетамид и др.

Важная модификация Г. с. – прямой синтез пиридинов из малононитрила, альдегида и спирта:



Лит Кочетков Н К., «Успехи химии», 1955, т 24, в 1, с 32–51, Мошер Г, в кн. Гетероциклические соединения, под ред. Р Эльдерфилда, пер. с англ, т. 1, М., 1953, с. 356–65

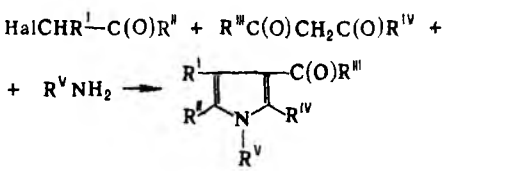
2) Получение тиазолов циклоконденсацией α-галогенальдегидов (или их ацеталей), α-галогенкетонов или α-галогенкислот с тиоамидами.



где Hal = Cl, Br; R^I, R^{II} = H, OAlk, Alk, Ar; R^{III} = H, NH_2, NHR, NR_2, Ar, OAlk. В кач-ве карбонильных соед. используют также α-диазокетоны и смеси кетонов с SO_2Cl_2 или I_2. Вместо тиоамида можно применять смесь амида с P_2S_5, дитиобиурет или соли и эфиры дитиокарбаминовой к-ты. При использовании селеномочевины образуются селенотиазолы.

Лит., Уили Р Х., Инглэнд Д К, Бэр Л К, в сб Органические реакции, пер с англ, сб 6, М, 1953, с 302–42.

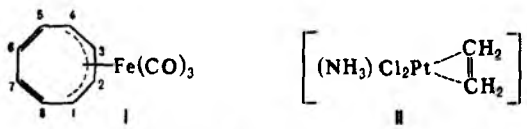
3) Получение пирролов циклоконденсацией α-галогенкетонов с NH_3 (или аминами) и β-дикарбонильными соед. (обычно ацетоуксусным эфиром):



где Hal, R^I, R^{II}, R^{III} – те же, что и в предыдущем случае; R^{IV} и R^V – орг. радикалы. Побочные продукты р-ции – производные фурана, к-рые можно синтезировать с бо́льшим выходом, применяя в кач-ве конденсирующего агента пиридин (этот синтез наз. р-цией Файста-Бенари).

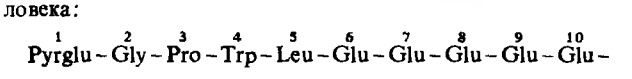
Синтезы предложены А. Ганчем соотв. в 1882, 1888 и 1890. *Д И Маховьков*

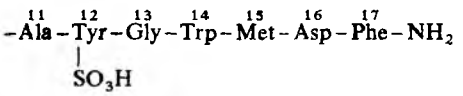
ГАПТО- (η, эта-), составная часть названий комплексных соед.; служит для обозначения атомов лиганда, непосредственно связанных с атомом металла-комплексообразователя. Положение этих атомов указывают цифрами перед η, напр. соед. ф-лы I наз. трикарбонил(1–4-η-циклооктатетраен)железо; в нек-рых случаях число дополнительно указывается правым надстрочным индексом или префиксами моно-, ди- и т. д. Если все атомы ненасыщ. лиганда связаны с центр. атомом, то η может употребляться без числовых индексов, напр. соед. ф-лы II наз. амминдихлоро(η-этилен)платина.



I II

ГАСТРИ́Н (от греч. gastḗr – желудок), пептидный гормон желудочно-кишечного тракта. Первичная структура Г. человека:





(гастрин-17, мол. м. ~2200; букв. обозначения см. в ст. *Аминокислоты*, Pyrglu – пироглутаминовая к-та). Видовые различия в строении Г. ограничиваются аминокислотными остатками в положениях 5, 8 и 10. Обладает сильными кислотными св-вами из-за наличия в молекуле пяти остатков Glu. Г. может существовать в десульфированной (без сульфогруппы в положении 12) форме. Полную биол. активность прир. Г. сохраняет его фрагмент 6–17

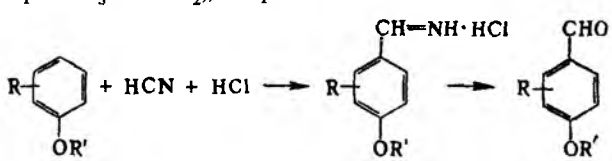
В экстрактах слизистой оболочки желудка и крови обнаружены две разновидности Г., одна из к-рых имеет бо́льшую, а другая меньшую, чем у Г.-17, мол. массу. Т. наз. «большой» Г. построен из 34 аминокислотных остатков (Г.-34), причем Г.-17 составляет С-концевой участок его пептидной цепи. Разновидность Г., известная под названием «минигастрин», построена из 13 аминокислотных остатков и соответствует участку 5–17 в пептидной цепи Г.-17.

Основная физиол. ф-ция Г. – стимуляция секреции к-ты в желудке. Г. вырабатывается специализиров. клетками, рассеянными по слизистой оболочке почти всего пищеварит. тракта. В наиб. кол-ве эти клетки локализуются в антральном отделе желудка и в двенадцатиперстной кишке. В организме вначале синтезируется высокомол. белок-предшественник – прогастрин, включающий аминокислотную последовательность Г.-34. В результате специфич. ограниченного протеолиза прогастрина образуется Г.-34, а из него Г-17. Освобождение Г. происходит под влиянием парасимпатич. нервной системы и разл. компонентов пищи.

Препараты Г. получают из слизистой оболочки желудка животных либо хим. синтезом биологически активных фрагментов и аналогов. Их используют в медицине в качестве диагностич. ср-ва для оценки состояния желудочной секреции.

Лит Бассалык Л С, «Терапевт архив», 1970, т 42, № 12, с 4–9; Уголев А М, Энтериновая (кишечная гормональная) система Трофологические очерки, Л., 1978, Beacham I [a o], «Nature», 1966, v 209, № 5023, p 583–86, Rehfeld J F, «Amer J Physiol», 1981, v. 240 (Gastrointest. liver Physiol, v 3, № 4), p 225–66 *А. А. Булатов*

ГА́ТТЕРМАНА СИ́НТЕЗ, формилирование фенолов или их эфиров действием HCN и HCl в присут. к-т Льюиса (гл. обр. $AlCl_3$ и $ZnCl_2$), напр.:

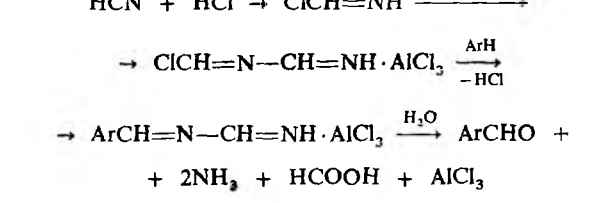


где R = H, Alk, CHO, COOR″, NO_2, Hal; R′ = H, Alk.

Формильная группа вступает по отношению к OR′ в *пара*-положение, а если это место занято, то в *орто*-положение.

Процесс проводят в эфире, хлорбензоле, *о*-дихлорбензоле или тетрахлорэтилене. Выходы до 80%.

При использовании NaCN в кач-ве реагента, генерирующего HCN, через суспензию цианида и $AlCl_3$ в р-рителе и избытке ароматич. соед. пропускают HCl, затем в реакц смесь добавляют H_2O или этанол. Предполагается, что р-ция осуществляется по схеме:



Кроме фенолов и их эфиров, в р-цию, подобную Г. с., вступают ароматич углеводороды (бензол, антрацен и др.) и нек-рые гетероциклич. соед (пиррол, фуран, тиофен и др.).

Р-ция открыта Л. Гаттерманом в 1898.

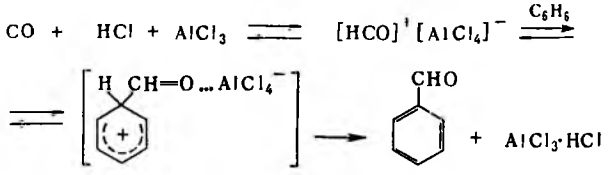
Модификация Адамса – использование $Zn(CN)_2$. В этом случае при пропускании через реакц. смесь HCl выделяется HCN и образуется $ZnCl_2$, служащий катализатором. Используя эту модификацию, можно получать с выходами более 90% альдегиды из фенолов и их эфиров, а также повысить выход р-ций с ароматич углеводородами. Модификация предложена Р. Адамсом в 1923.

Модификация Хинкеля – использование комплекса $AlCl_3 \cdot 2HCl$ в хлорбензоле или дихлорэтане, что позволило формилировать многоядерные ароматич. углеводороды, напр. фенантрен. Модификация предложена Л. Хинкелем в 1936.

Лит Мачинская И В, в кн Реакции и методы исследования органических соединений, кн 7, М, 1958, с 307–65, Трюс У Э, в кн Органические реакции, пер с англ, сб 9, М, 1959, с 45–81, Органикум, пер с нем., т 1, М, 1979, с 424–26, Общая органическая химия, пер с англ, т 2, М, 1982, с 707–09

Н А Бумагин

ГА́ТТЕРМАНА–КО́ХА РЕА́КЦИЯ, формилироваиие ароматич. соед. действием на них смеси CO и HCl, напр.:



Р-цию проводят при высоком (10–25 МПа) или атм. давлении. Катализаторами служат к-ты Льюиса (гл. обр. $AlCl_3$), промоторами – $CuCl_2$, $NiCl_2$ или $TiCl_4$. В р-цию вступают бензол, алкил- и галогенбензолы, а также полициклич. ароматич. соед. (напр., нафталин). Последние формилируются только в присут. смеси HF с BF_3. Если синтез проводят при высоком давлении, возможны изомеризация и диспропорционирование алкилбензолов.

Родственная р-ция – непосредственное формилирование алкилбензолов формилфторидом при комнатной т-ре в присут. BF_3.

Г.–К. р.–частный случай р-ции Фриделя–Крафтса. Применяют для пром. получения ароматич. альдегидов, напр. бензальдегида, *п*-хлорбензальдегида и алкилбензальдегидов.

Р-ция открыта Л. Гаттерманом и Ю. Кохом в 1897.

Лит. Крауиз Н, в сб Органические реакции, пер с англ, сб 5, М., 1951, с 271–83, Мачинская И В, в кн Реакции и методы исследования органических соединений, кн 7, М, 1958, с 277–306, Голубев Г С [и др], «Ж прикл химии», 1979, т 52, № 4, с 954–55

М П Егоров

ГАФНИЙ (от лат. Hafnia – Копенгаген; лат. Hafnium) Hf, хим. элемент IV гр. периодич. системы, ат. н. 72, ат. м. 178,49. Прир. Г. состоит из 6 изотопов с мас. ч. 174 (0,18–0,20%), 176 (5,15–5,30%), 177 (18,39–18,55%), 178 (27,08–27,23%), 179 (13,73–13,84%), 180 (35,07–35,44%). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для прир. смеси изотопов $105 \cdot 10^{-28}$ м^2. Конфигурация внеш. электронной оболочки $5d^26s^2$; степень окисления +4, редко +3, +2; энергия ионизации $Hf^0 \rightarrow Hf^{1+} \rightarrow Hf^{2+}$ соотв. 723 и 1437 кДж/моль; электроотрицательность по Полингу 1,6; атомный радиус 0,159 нм, ионный радиус Hf^{4+} 0,082 нм (координац. число 6).

Содержание Г. в земной коре $(3–4) \cdot 10^{-4}$% по массе. Относится к рассеянным элементам. Собственных минералов не имеет, встречается в виде изоморфной примеси в минералах циркония [обычно 1–2% от массы (ZrO_2 + HfO_2)]. В нек-рых разновидностях циркона ($ZrSiO_4$) содержание Г. выше: в гафниевом цирконе – до 31%, наэгите – до 10%, альвнте – до 15%, циртолнте – до 24%. В тортвейтите (Y, Sc)Si_2O_7 цирконий и Hf находятся в виде примесей, причем содержание Г. превосходит содержание Zr. Общие геол. запасы Г. в капиталистич. странах оцениваются в 600 тыс. т.

Свойства. Компактный Г.–серебристо-серый блестящий металл, порошкообразный – темно-серый, почти черный, матовый. Ниже 1740 °С устойчив α-Hf, решетка гексагон. типа Mg (a = 0,31883 нм, c = 0,50422 нм, пространств. группа *С6/nmc*; плотн. 13,350 г/см^3); выше 1740 °С устойчив β-Hf, решетка кубическая типа α-Fe (a = 0,3615 нм, пространств. группа *Im3m*; плотн. 13,82 г/см^3); ΔH^0 полиморфного перехода 6,7 кДж/моль. Т. пл. ок. 2230 °С, т. кип. ок. 5400 °С (по др. данным ок. 4700 °С); C_p^0 25,7 кДж/(моль·К), $\Delta H^0_{пл}$ 21 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 670 кДж/моль (2500 К); S^0_{298} 43,55 Дж/(моль·К); давление пара при т-ре плавления $2,80 \cdot 10^{-3}$ Па; температурный коэф. линейного расширения $5,9 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$ (0–1000 °С); теплопроводность 22,0 Вт/(м·К) при 100 °С; ρ $4 \cdot 10^{-7}$ Ом·м (20 °С); γ 1,46 Н/м (ок. 2230 °С); электронная эмиссия 26,2 мА/см^2 (2000 К); работа выхода электрона 3,53 эВ; нормальный электродный потенциал Hf/Hf^{4+} –1,70 В.

Мех. св-ва Г. в значительной степени зависят от его чистоты и способа обработки. Так, примеси O_2, N_2 и С придают Г. хрупкость, облучение нейтронами увеличивает его твердость; отжиг восстанавливает первоначальные св-ва. Модуль упругости 137 ГПа, модуль сдвига 30,4 ГПа; коэф Пуассона 0,328; коэф. сжимаемости 1,18 ГПа (303 К); предел текучести 232 МПа (293 К); $\sigma_{раст}$ 447 МПа (293 К); твердость по Бринеллю 1,1–1,2 ГПа (нагрузка 29430 Н).

По хим. св-вам Г. подобен Zr. Компактный Г. не взаимод. с водой при давлении до 25 МПа и т-ре до 400 °С, с парами H_2O реагирует ок. 300 °С. Коррозионная стойкость Г. в воде практически не изменяется даже под действием нейтрониого облучения. Компактный металл устойчив на воздухе, не взаимод. с O_2. При 500–600 °С слабо окисляется и покрывается черным слоем нестехиометрич. оксида; с ростом т-ры скорость окислеиия увеличивается (выше 700 °С образуется HfO_2), особенио резко – выше 900–1000 °С. Г. окисляется O_2 медленнее, чем Zr.

Г. устойчив в р-рах щелочей и NH_3, до 100 °С не взаимод. с HCl, H_2SO_4 и HNO_3 (более стоек, чем Ti), реагирует со смесями минер. к-т, фтористоводородной к-той и кипящей H_2SO_4. В присут. фторидов щелочных металлов или аммония стойкость Г. к действию минер. к-т снижается.

При нормальной т-ре Г. не взаимод. с N_2 и H_2. С азотом при 700–800 °С образует нитрид HfN, с галогенами при 200–400 °С – тетрагалогениды, с углеродом при 1800–2000 °С – карбид HfC, с кремнием выше 1000 °С – силициды Hf_2Si, Hf_5Si_3, HfSi и $HfSi_2$; при 350–400 °С поглощает H_2 с образоваиием гидрида HfH_2, выше 400 °С H_2 десорбируется.

Соед. Г. по сравнению с соед. Zr труднее полимеризуются в р-рах и легче восстанавливаются. Г. образует комплексные соед., в к-рых его координац. числа 6–8. В водных р-рах соед. Г. гидролизуются, образуя аквакомплексы, гидроксокомплексы, ацидокомплексы, а также смешанные комплексы (напр., фторосульфаты, сульфатокарбонаты). Практически все соед. Г. изоморфны соответствующим соед. Zr; нек-рое различие в их хим. св-вах связано с меньшим радиусом Hf^{4+} (для Zr^{4+} 0,087 нм), разными значениями энтальпий гидратации ионов (для Hf^{4+} –7169 кДж/моль, Zr^{4+} –7001 кДж/моль) и др.

Ниже приводятся сведения о наиб. важных соединениях Г.

Диоксид HfO_2 – белые кристаллы; до 1650 °С устойчива модификация с моноклинной решеткой (a = 0,511 нм, b = 0,514 нм, c = 0,528 нм, β = 99,73°; плотн. 9,68 г/см^3); выше 1650 °С эта модификация переходит в тетрагональную (a = 0,514 нм, c = 0,525 нм; плотн. 10,01 г/см^3), к-рая ок. 2500 °С превращ. в кубическую (a = 0,511 нм, плотн. 10,43 г/см^3); т. пл. 2780 °С; C_p^0 60,2 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ –1117 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ –1061 кДж/моль; S^0_{298} 59,3 Дж/(моль·К); не раств. в воде, не реагирует с конц. HCl и HNO_3, взаимод. с конц. фтористоводородной к-той, H_2SO_4, расплавленными щелочами. Получают прокаливанием гидроксидов Г. или его термически нестойких солей, напр. нитратов. Применяют для изготовления регулирующих стержней ядерных реакторов и защитных экранов, как компонент спец. стекол и огнеупоров, в кач-ве добавки

(0,1–3%) к W при изготовлении нитей накаливания электрич. ламп для увеличения срока их службы.

Гидроксиды Г.– кристаллич. или гелеобразные соед. переменного состава общей ф-лы $HfO_2 \cdot xH_2O$; при 200–300 °С разлагаются последовательно до $HfO(OH)_2$ и HfO_2; плохо раств. в воде; подвергаются поликонденсации при старении; амфотерны (преобладают основные св-ва). Получают щелочным гидролизом водных р-ров солей Hf. Гидроксиды Г.– промежут. продукты при получении соед. Hf.

Тетрафторид HfF_4 – белые кристаллы с моноклинной решеткой ($a = 1{,}174$ нм, $b = 0{,}991$ нм, $c = 0{,}766$ нм, $\beta = 129{,}15°$, пространств. группа $C2/c$); т. возг. ок. 970 °С, т. пл. ок. 1020 °С (23,8 МПа); плотн. 7,130 г/см³; C_p^0 92 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 75 кДж/моль, $\Delta H_{возг}^0$ 226 кДж/моль (974 °С), $\Delta H_{обр}^0$ – 1930 кДж/моль, $\Delta G_{обр}^0$ – 1830 кДж/моль; S_{298}^0 113 Дж/(моль·К); не раств. в воде, на холоду – в неорг. к-тах, хорошо раств. во фтористоводородной к-те, р-рах фторидов щелочных металлов и аммония; образует кристаллогидраты; с фторидами металлов дает комплексные соед.– фторогафнаты. Получают термич. разложением $(NH_4)_2[HfF_6]$ при 500–600 °С, осаждением из р-ров солей Г. при действии фтористоводородной к-ты, взаимод. Hf с F_2, HfO_2 или гидроксидов Г. с F_2 или HF.

Фторогафнаты – бесцв. кристаллич. в-ва состава $M[HfF_5]$, $M_2[HfF_6]$, $M_3[HfF_7]$ (M – однозарядный катион) или $M[HfF_6]$, $M_2[HfF_8]$ (M – двухзарядный катион). Наиб. важны соед. калия и аммония. Гексафторогафнат калия $K_2[HfF_6]$ имеет т. пл. 608 °С (с разл.); умеренно раств. в воде (47,5 г/л), хуже – в разбавленных р-рах HF; техн. продукт получают спеканием цирконовых концентратов с K_2SiF_6, чистый – взаимод. HfF_4 с KF в водном р-ре. Гептафторогафнат аммония $(NH_4)_3[HfF_7]$ при 500–600 °С разлагается последовательно до $(NH_4)_2[HfF_6]$, $NH_4[HfF_5]$ и HfF_4; хорошо раств. в воде; получают взаимод. HfO_2 с NH_4HF_2 при 100–200 °С или HfF_4 с NH_4F в водном р-ре.

Тетрахлорид $HfCl_4$ – бесцв. кристаллы с кубич. решеткой ($a = 1{,}041$ нм); т. возг. 315 °С, т. пл. 432 °С (3,38 МПа); C_p^0 120,5 Дж/(моль·К); $\Delta H_{возг}^0$ 103 кДж/моль (315 °С), $\Delta H_{пл}^0$ ок. 23 кДж/моль, $\Delta H_{обр}^0$ – 991,2 кДж/моль, $\Delta G_{обр}^0$ – 901,1 кДж/моль; S_{298}^0 191 Дж/(моль·К); гидролизуется водой; гигроскопичен; раств. в спирте, расплавленных хлоридах щелочных металлов. Получают взаимод. Hf с Cl_2 выше 300 °С, смеси HfO_2, C и Cl_2 – выше 500 °С.

Дигидроксодихлорид $Hf(OH)_2Cl_2 \cdot 7H_2O$ – бесцв. кристаллы с тетрагон. решеткой; разлагается выше 65 °С; хорошо раств. в воде, спирте и разбавленной соляной к-те; получают растворением гидроксидов Hf в соляной к-те.

Тетраиодид HfI_4 – желтовато-оранжевые или коричневые кристаллы с кубич. решеткой; т. возг. 397 °С, т. пл. 449 °С (0,81 МПа), т. разл. ок. 1100 °С; C_p^0 121 Дж/(моль·К); $\Delta H_{возг}^0$ 107 кДж/моль (397 °С), $\Delta H_{обр}^0$ – 589 кДж/моль, $\Delta G_{обр}^0$ – 583,5 кДж/моль; S_{298}^0 258 Дж/(моль·К); гидролизуется водой. Получают взаимод. Hf с I_2 при 300–500 °С.

Сульфат $Hf(SO_4)_2$ – бесцв. кристаллы; т. разл. ок. 500 °С; раств. в воде с гидролизом; гигроскопичен; образует кристаллогидраты (обычно содержат 4 молекулы H_2O), к-рые выше 100 °С начинают обезвоживаться. Безводную соль получают взаимод. HfO_2 или $HfCl_4$ с конц. H_2SO_4 при нагревании. Известны сульфатогафнаты щелочных металлов и аммония $M_4[Hf(SO_4)_4] \cdot nH_2O$ ($n = 2–7$).

Гидроксонитрат $Hf(OH)_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$ образуется при медленном упаривании азотнокислых р-ров Г. При добавлении небольшого кол-ва воды к моногидрату получают пентагидрат, к-рый при 130 °С теряет 4 молекулы воды. Гидроксонитраты выше 400 °С разлагаются до HfO_2.

Нитрид HfN – золотисто-желтые кристаллы с кубич. решеткой; т. пл. ок. 3300 °С; C_p^0 ок. 40 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ – 374 кДж/моль, $\Delta G_{обр}^0$ – 346 кДж/моль; S_{298}^0 ок. 47 Дж/(моль·К); не раств. в воде, разлагается царской водкой и горячими конц. неорг. к-тами. Получают взаимод. Hf с N_2. Перспективный материал защитных покрытий на металлах.

Карбид HfC – серые кристаллы с металлич. блеском, решетка кубическая; т. пл. 3890 °С (с разл.); C_p^0 38,1 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ – 227,09 кДж/моль, $\Delta G_{обр}^0$ – 205 кДж/моль; S_{298}^0 40,1 Дж/(моль·К); модуль упругости 514 ГПа, модуль сдвига 225 ГПа; микротвердость 28,30 ГПа; не раств. в воде, разлагается горячей конц. H_2SO_4 и царской водкой. Получают взаимод. порошкообразного Hf или HfO_2 с C. Применяют как компонент керамики и материалов для жаропрочных покрытий, для изготовления регулирующих стержней ядерных реакторов, буровых инструментов, в кач-ве добавки к сплавам на основе Mo, W и Re, W и Hf для улучшения их мех. св-в ($\sigma_{раст}$ повышается в 6–7 раз).

Нитрид, карбид и борид Г. обладают высокими электрич. проводимостью (металлич. типа), твердостью, хрупкостью. Наиб. тугоплавкие соед.– карбид и иитрид.

Получение. Г. получают попутно с Zr. При переработке циркониевых концентратов соед. Г. отделяют от соед. Zr в основном след. способами: жидкостной экстракцией нитратов Zr трибутилфосфатом или роданидов Г.– метилизобутилкетоном, а также дробной кристаллизацией комплексных фторидов $K_2[Zr(Hf)F_6]$. Получаемые при этом концентраты содержат соотв. 20–96% (от суммы Zr + Hf), 25–98% и 6–10% Г. Соед. Zr и Hf м. б., кроме того, разделены экстракцией их сульфатов орг. аминами, ионообменным методом, а также методом солевой ректификации их тетрахлоридов. В последнем случае ректификац. колонну орошают расплавом хлоридов щелочных металлов, а в среднюю ее часть подают смесь паров $HfCl_4$ и $ZrCl_4$; в зависимости от т-ры процесса $HfCl_4$ концентрируется в кубе или в верх. части колонны.

Металлич. Г. в виде губки получают восстановлением $HfCl_4$ магнием при 500–800 °С; в виде слитка – восстановлением HfF_4 кальцием при т-ре выше 2000 °С (иногда в присут. I_2 и Zn). Порошкообразный Г. может быть получен восстановлением HfO_2 кальцием при 1300 °С или $K_2[HfF_6]$ натрием при 800–900 °С. Г. производят также электролизом смеси $K_2[HfF_6]$, KCl и NaCl при ~800 °С или расплава HfF_4 и KCl при 700–800 °С. Чистый, пластичный Г. получают путем хим. транспортной р-ции: $Hf + 2I_2 \underset{1300–1750\,°C}{\overset{600\,°C}{\rightleftarrows}} HfI_4$. Образующийся при этом Г. осаждается на накаленной вольфрамовой проволоке в виде прутков, к-рые переплавляют в крупные слитки в дуговых или электроннолучевых печах.

Определение. Г. обнаруживают качественно по слабо-розовой окраске с гексагидроксиантрахиноном (руфигаллолом), количественно – гравиметрич. методом в виде HfO_2 или колориметрически по р-ции с пирокатехиновым фиолетовым, ализарином, арсеназо и др. Осаждают Г. в виде гидроксидов, фосфата, арсената, комплексов с купфероном и др. Для определения Г. в присут. Zr используют физ. методы – атомно-абсорбционный, активационный, рентгенорадиометрич., реже – методы изотопного разбавления, спектральные и масс-спектрометрический. Активац. анализ основан на измерении активности радиоактивных изотопов, образующихся в результате ядерной р-ции при облучении смеси ZrO_2 и HfO_2 нейтронами. Поскольку сечение захвата тепловых нейтронов Г. значительно выше, чем Zr, выбирают такое время облучения, когда активируется практически только Г. Рентгенорадиометрич. анализ основан на возбуждении атомов Zr и Hf с помощью первичного излучения радиоактивного изотопа и на послед. регистрации характеристич. (вторичного) излучения возбужденных атомов Zr и Hf.

Применение. Осн. часть производимого Г. используется в ядерных реакторах для изготовления регулирующих стержней и защитных экранов. Г. применяется также в качестве материала для катодных трубок и электродов в выпрямителях и газоразрядных трубках высокого давления,

фольга из Г.– для изготовления фотографич. ламп-вспышек. Из жаропрочных сплавов на основе Ta, W и Mo с добавкой Г. в ракетной и космич. технике изготовляют камеры сгорания реактивных двигателей, каркас и обшивку космич. ракет. Сплавы Nb с Hf (10 или 49%) используют для изготовления ответственных деталей реактивных самолетов.

Порошкообразный и губчатый Г. пирофорны. Порошок Г. воспламеняется на воздухе от трения и ударов, горит с большой скоростью, развивая высокую т-ру; смесь с воздухом взрывоопасна; порошок с размером частиц $\geqslant 10$ мкм может самовоспламеняться на воздухе. Влажные порошки горят со взрывом, наиб. опасна влажность 5–10%. В сильно увлажненном состоянии (не менее 15–20% H_2O) порошки Hf могут храниться не воспламеняясь.

Мировое произ-во Г. (без СССР) 35–40 т/год.

Г. открыт Д. Хевеши и Д. Костером в 1923.

Лит Шека И А, Карлышева К Ф., Химия гафния, К., 1972, Металлургия циркония и гафния, под ред Л Г Нехамкина, М., 1979, Чекмарев А М., «Координационная химия», 1981, т 7, в. 6, с. 819–52; Clark R. J. H., Bradley D C, Thornton P., The chemistry of titanium, zirconium and hafnium, Oxf.–[a.o.], 1975.

Г А Ягодин, А.М. Чекмарев.

ГАФНИЙОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь Hf—C. Наиб. многочисленная и изученная группа этих соединений – комплексы, содержащие 1, 2 или 4 циклопентадиенильных кольца (в т.ч. замещенных), связанных с Hf по $\pi(\eta^5)$- и(или) $\sigma(\eta^1)$-типу, напр. $[HfX_n(\eta^5\text{-}C_5H_5)_{5-n}]$ ($n = 2$, 3), $[Hf(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$, $[Hf(\eta^1\text{-}C_5H_5)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$. Соед. $[Hf(C_5H_5)_4]$ и $[HfX_2(C_5H_5)_2]$ (X = Cl, Br) получают взаимод. галогенидов Hf с циклопентадиенильными производными щелочных металлов или Tl. К др. циклопентадиенильным комплексам приводит обмен лигандов в этих соед. под действием воды, к-т, оснований, хелатообразующих агентов, напр.: $[Hf(C_5H_5)_4] + HX \rightarrow [HfX_2(C_5H_5)_2]$ (X = Cl, NO_3, CCl_3COO, C_6H_5O и др.); $[HfX_2(C_5H_5)_2] + ChelH \rightarrow [HfX(Chel)_2(C_5H_5)]$ (Chel – остаток хелатообразующего лиганда, напр. β-дикетона, 8-гидроксихинолина); $[HfX_2(C_2H_5)_2] + H_2O \xrightarrow{(C_2H_5)_3N} [HfX(C_5H_5)_2]_2O$.

Соед. с σ-связью Hf—C, напр. HfR_4, легко разлагаются под действием O_2 воздуха и влаги; выделены только соед. с достаточно объемистыми R, в к-рых отсутствуют β-атомы H, напр. с $R = CH_2C(CH_3)_3$, $CH_2C_6H_5$, $CH_2Si(CH_3)_3$. Получают эти Г.с. из магнийорг. или литийорг. соед. и $HfCl_4$.

Аллильные комплексы HfR_4 и $[HfR_2(C_8H_8)]$, где R – аллил, металлил, кротил, C_8H_8 – циклооктатетраен, термически менее устойчивы, чем σ-алкильные Г.с. Эти комплексы относятся к т. наз. динамич. аллильным системам (см. *Аллильные комплексы переходных металлов*). Исходные соединения для их синтеза – Mg(R)X и $HfCl_4$ или $[HfCl_2(C_8H_8)]$.

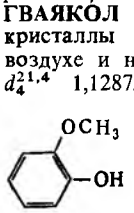
Известны ареновые соед. типа $[Hf\{P(CH_3)_3\}(\eta^6\text{-арен})]$, где арен – C_6H_6, $C_6H_5CH_3$. Эти производные – первый пример Г.с., в к-рых Hf присутствует в нулевой степени окисления. Они устойчивы при комнатной т-ре, но весьма чувствительны к O_2 и влаге. Впервые получены в 1981 соконденсацией паров металла и смеси арена с $P(CH_3)_3$.

Практич. применения Г.с. пока не нашли. Имеются сведения о возможности использования циклопентадиенильных комплексов как катализаторов полимеризации олефинов и антидетонаторов, а также для нанесения покрытий из металлич. Hf.

Лит. Брайнина Э. М., в кн. Методы элементоорганической химии Подгруппы меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца. Лантаноиды и актиноиды, под общ. ред А Н Несмеянова, К А Кочешкова, кн 1, М., 1974, с 373–88; Comprehensive organometallic chemistry, v 3, Oxf.–[a.o.], 1982, p 549–633.

Л В Рыбин

ГВАЯКО́Л (2-метоксифенол), мол. м. 124,13; бесцв. кристаллы со своеобразным запахом, темнеющие на воздухе и на свету; т. плавления 28,5 °C, т. кип. 205 °C; $d_4^{21,4}$ 1,1287, $n_D^{21,4}$ 1,5383; μ $7{,}9 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Хорошо раств в этаноле, эфире, хлороформе, ледяной уксусной кислоте, растворах щелочей, плохо – в петролейном эфире, воде (1,7% при 17 °C); перегоняется с водяным паром; растворяет иод и серу. Щелочные соли Г. легко раств. в воде, Mg- и Ca-соли – трудно. С бензидином Г. образует плохо растворимое в воде соед. (т. пл. 85 °C), что используется для выделения Г. из смеси фенолов. Хлорид Fe(III) окрашивает спиртовый р-р Г. в синий цвет, переходящий затем в зеленый. При метилировании Г. дает вератрол (1,2-диметоксибензол), а при деметилировании – пирокатехин. Г. содержится в продуктах перегонки гваяковой и нек-рых др. древесных смол. В пром-сти его получают метилированием пирокатехина метилсерной к-той, диметилсульфатом или метанолом, а также диазотированием *о*-анизидина с послед. разложением диазосоединения в присут. $CuSO_4$. Г. применяют в произ-ве душистых в-в, напр. *ванилина, эвгенола, изоэвгенола, сантализола*, нек-рых лек. препаратов, напр. *фтивазида, папаверина*, и как отдушку (в незначит. кол-вах) в парфюм. и пищ. пром-сти.



Т. всп. 91 °C, т. самовоспл. 385 °C, температурные пределы взрываемости 48–100 °C, КПВ 0,12–2,3%. Г. вызывает анестезию кожи, экзему, раздражает дыхат. пути и глаза; ПДК 20 мг/м^3.

Л А Хейфиц

ГЕЙ-ЛЮССА́КА ЗАКО́НЫ: 1) объем данной массы газа при постоянном давлении изменяется пропорционально т-ре:

$$V_T = V_0(1 + \alpha_V \Delta T),$$

где V_0 и V_T – объем газа начальный и при т-ре T; $\Delta T = T - T_0$ – разность этих т-р, α_V – коэф. теплового расширения газа при постоянном давлении, примерно равный для всех газов 1/273,15 K^{-1}. Строго справедлив для идеального газа; для реальных газов выполняется тем лучше, чем дальше от критич. значений рассматриваемые т-ры и давления (см. *Газы*). Открыт Ж. Л. Гей-Люссаком в 1802. Вместе с *Бойля – Мариотта законом* и *Авогадро законом* послужил основанием для вывода ур-ния состояния идеального газа (см. *Клапейрона – Менделеева уравнение*).

2) **Закон** объемных отношений: объемы вступающих в хим. р-цию газов и газообразных продуктов р-ции относятся как небольшие целые числа, напр. 1 : 1 : 2. Открыт Ж. Л. Гей-Люссаком в 1808.

ГЕКСАМЕТАПО́Л, см. *Фосфорной кислоты гексаметилтриамид.*

ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИ́Н (1,6-гександиамин, 1,6-диаминогексан) $H_2N(CH_2)_6NH_2$, мол. м. 116,21; бесцв. кристаллы со слабым аммиачным запахом; т. пл. 39–42 °C, т. кип. 204–205 °C, 96 °C/20 мм рт. ст.; плотность по воздуху 0,825 г/см^3; d_4^{50} 0,8313, n_D^{40} 1,4498; η 1,21 мПа·с (60 °C), 0,89 мПа·с (80 °C); зависимость давления пара от т-ры в интервале 50–150 °C выражается ур-нием $\lg p$ (мм рт. ст.) = 8,3190 – 2577,31/T (T – в К); μ $6{,}38 \cdot 10^{-30}$ Кл·м при 25 °C (бензол); $\Delta H^0_{пл}$ 40,38 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 51,0 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ – 4,44 МДж/моль; C^0_p 2,30 кДж/(кг·К) при 80 °C. Легко раств. в воде (в 100 г – 200 г при 0 °C и 960 г при 30 °C), спиртах, углеводородах и жидком аммиаке. Г. и его р-ры поглощают из воздуха CO_2 (1 объем 2%-ного водного р-ра при 20 °C – 11,7 объема).

Г. обладает всеми хим. св-вами алифатич. аминов. С карбонильными соединениями образует основания Шиффа, с солями Ag, Au, Cu, Pt и др. металлов – окрашенные и труднорастворимые комплексные соед.; вступает в р-цию цианэтилирования; действием NiO_2 окисляется до адиподинитрила. С карбоновыми и минер. к-тами образует соли, напр. дигидрохлорид (т. пл. 258 °C) и дигидробромид (т. пл. 263 °C). Важное практич. значение имеют соли Г. с дикарбоновыми к-тами: адипинат (т. пл. 195 °C) и себацинат (т. пл. 172–173 °C) – т. наз. АГ-соль и СГ-соль соответственно. При взаимод. Г. с фосгеном образуется *гексаметилендиизоцианат.*

Количественно Г. определяют титрованием р-рами минер к-т.

В пром-сти Г. получают гидрированием адиподинитрила на никелевых или кобальтовых катализаторах при 80–200 °C и давлении H_2 до 58,8 МПа. Процесс проводят

по непрерывной схеме, обычно в среде метанола в присут. аммиака, взятого в большом избытке для предотвращения образования побочных продуктов – гл. обр. гексаметиленимина и *бис*-(6-аминогексил)амина $[H_2N(CH_2)_6]_2NH$. Реакция экзотермична (313,8 кДж/моль). Г. получают также восстановлением дицианобутенов (см. *Адиподинитрил*).

Г.–сырье в произ-ве гексаметилендиизоцианата, ингибитор коррозии Al и его сплавов, катализатор полимеризации лактамов. АГ- и СГ-соли используют для получения соотв. полигексаметиленадипинамида и полигексаметиленсебацинамида.

Т. всп. 73 °С, т. воспл. 81 °С, т. самовоспл. 280 °С, КПВ 0,93–4,05%; температурные пределы воспламенения 60–94 °С. Обладает раздражающим действием, вызывает дерматиты; накапливается в организме; ПДК 1 мг/м^3, макс. разовая концентрация и среднесуточная ПДК в воздухе населенных мест 0,001 мг/м^3; ПДК в воде водоемов 0,01 мг/л.

Мировое произ-во Г. превышает 1 млн. т/год (1982).

Г. впервые получен В. А. Солониной в 1896 взаимод. диамида пробковой (субериновой) к-ты с Br_2 и NaOH (р-ция Гофмана).

Лит.: Томилов А. П., Смирнов С. К., Адиподинитрил и гексаметилендиамин, М., 1974. *С. К. Смирнов.*

ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНА́Т (1,6-диизоцианатогексан; 1,6-гександиизоцианат; ГМДИ; ГДИ) $O{=}C{=}N(CH_2)_6N{=}C{=}O$, мол. м. 168,20; бесцв. маслянистая жидкость с резким запахом; т. пл. −67 °С, т. кип. 255–258 °С, 127 °С/10 мм рт. ст., 187 °С/100 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,0465, n_D^{20} 1,4533; давление паров при 80 °С 120 Па, при 120 °С 1 кПа; η 2,37 мПа·с (20 °С); γ 0,02558 Н/м (20 °С); $\Delta H^0_{исп}$ 341 кДж/кг при 180 °С; C_p^0 1,72 кДж/(кг·К). Г. смешивается с большинством орг. р-рителей; реагирует с водой и спиртами. Обладает всеми св-вами *изоцианатов*.

Пром. способ получения: р-р 1,6-гексаметилендиамина в *о*-дихлорбензоле насыщают при 40–70 °С сухим CO_2; полученную желеобразную суспензию N-(6-аминогексил)карбаминовой к-ты (существует в виде биполярного иона) фосгенируют сначала на холоду, затем – при 70–150 °С:

$$H_2N(CH_2)_6NH_2 + CO_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow H_3N^+(CH_2)_6NHCOO^- \xrightarrow{2COCl_2} OCN(CH_2)_6NCO + 4HCl.$$

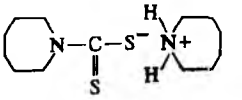
Для уменьшения летучести Г. часто «биуретизируют», вводя в р-цию с контролируемым кол-вом воды или амина, что приводит к сшиванию неск. молекул Г. с образованием, напр., $OCN(CH_2)_6N[CONH(CH_2)_6NCO]_2$.

Г. используют для получения уретановых эластомеров и полиуретановых лаков; его можно применять также для получения полимочевин, полиимидов и других полимеров.

Для Г. т. всп. 140 °С, т. воспл. 402 °С (дым содержит токсичные газы); температурные пределы взрываемости 106–132 °С. ПДК 0,05 мг/м^3.

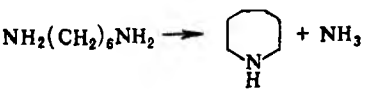
Впервые Г. получен Ф. Шмидтом в 1922 по р-ции Курциуса из диазида пробковой к-ты. *Г. С. Швиндлерман.*

ГЕКСАМЕТИЛЕНИМИ́Н (гексагидроазепин), мол. м. 99,16; бесцв. жидкость; т. пл. −37 °С, т. кип. 138 °С; d_4^{20} 0,8799, n_D^{20} 1,4658; pK_a (вода; 25 °С) 11,0; смешивается с водой в любых соотношениях, хорошо раств. в орг. р-рителях. С к-тами образует соли; с $HgCl_2$ и $Hg(NO_3)_2$ дает комплексы, с CH_3I в щелочной среде – N-метилиодметилат. Образует производные с бензоилхлоридом и бензолсульфохлоридом. При нагр. до 320 °С над Pt на асбесте превращ. в 2-метилпиридин. С сероуглеродом в ксилоле при 0 °С образует гексаметилендитиокарбамат гексаметилениминия – хелатообразующий агент для экстракционно-фотометрич. определения Cd и нек-рых др. металлов:



Взаимод. Г. с CO и O_2 в присут. $CuCl_2 \cdot H_2O$ при 60–70 °С или гидрохлорида Г. с фосгеном при 90 °С приводит к N,N′-*бис*-(гексаметилен)мочевине – репелленту широкого действия. Под действием кислотных катализаторов Г. с к-тами в автоклаве (200–280 °С) образует олигомер с мол. м. 300–500, в присут. палладиевой черни (250 °С) – полимер с мол. м. 1300–2000.

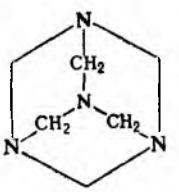
В пром-сти и лаборатории Г. получают: нагреванием 6-бромгексиламина с водным р-ром NaOH; гидрированием адиподинитрила под давлением в присут. NH_3 и сульфидов Ni, W или Mo; восстановлением ε-капролактама натрием в изоамиловом спирте или водородом в присут. Cu/Al_2O_3; нагреванием гексаметилендиамина над Al_2O_3 или скелетным Ni:



Применяют Г. для синтеза лек. препаратов, полигексаметиленимина, используемого, напр., в кач-ве коагулянта, ПАВ и др. Комплексы Г. с солями Hg – катализаторы синтеза винилхлорида из HCl и ацетилена.

Токсичен при вдыхании; ПДК 0,5 мг/м^3. *Е. Н. Караулова.*

ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИ́Н (уротропин, гексамин, уризол, метенамин), мол. м. 140,19; бесцв. кристаллы, решетка ромбоэдрическая (a = 0,702 нм); длина связи C—N 0,146 нм, C—H 0,117 нм; d_4^{25} 1,27; $\Delta H^0_{обр}$ −133,5 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ −4220 кДж/моль; pK_a 6,3 (вода; 25 °С). Возгоняется в вакууме выше 230 °С, на воздухе при 280 °С обугливается. Раств. в воде; образует моногидрат, устойчивый при т-рах ниже 14 °С. Р-римость (г в 100 мл р-рителя): в воде – 81,3 (при повышении т-ры р-римость уменьшается); хлороформе – 13,4; метаноле – 7,3; этаноле – 2,9. Плохо раств. в эфире, бензоле, CCl_4.



Со слабыми к-тами Г. дает малоустойчивые соли; сильными к-тами разлагается на NH_3 и формальдегид; к действию р-ров щелочей устойчив. Г.–слабый нуклеофил: при действии бензил-, аллил- и фенацилгалогенидов образует моноалкильные гексаминиевые соли. Последние при алкоголизе превращ. в первичные амины (см. *Делепина реакция*), а при кислотном гидролизе – в альдегиды (см. *Соммле реакции*).

Раствор Г. в уксусной к-те – мягкий окисляющий агент, используемый для превращ. аминов в альдегиды или кетоны.

С фенолом Г. взаимод. в присут. глицеринборной к-ты с образованием *о*- или, если *орто*-положения заняты, *п*-гидроксибензальдегида (см. *Даффа реакция*). Ароматич. углеводороды при нагр. с Г. в присут. трифторуксусной к-ты превращ. в альдегиды.

При нитровании дымящей HNO_3 в присут. NH_4NO_3 и уксусного ангидрида Г. образует ВВ – *гексоген*.

В пром-сти Г. получают выпариванием в вакууме смеси формальдегида и NH_3. Количественно его определяют титрованием NH_3, выделившегося при кислотном гидролизе.

Г.–лек. препарат (напр., уротропин, кальцекс), антисептич. ср-во; отвердитель феноло-формальд. смол; ингибитор коррозии; фунгицид; исходный продукт в произ-ве ВВ. В аналит. химии Г. применяется для осаждения Fe(III), Al, Cr(III), Ti(IV). Г. горюч и используется как «сухой спирт».

Впервые Г. синтезирован А. М. Бутлеровым в 1860 из NH_3 и полиформальдегида.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 123–24. *Е. Н. Караулова.*

СВОЙСТВА ГЕКСАНА И ЕГО ИЗОМЕРОВ

Соединение	Т пл., °С	Т кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Т всп., °С	Т самовоспл., °С	Октановое число (исследоват метод)
Гексан $CH_3(CH_2)_4CH_3$	– 95,32	68,74	0,6594	1,3749	– 2	234	24,8
2-Метилпентан $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$	153,68	60,27	0,6532	1,3715	– 34	307	73,4
3-Метилпентан $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	—	63,28	0,6643	1,3765	—	—	74,5
2,2-Диметилбутан $CH_3C(CH_3)_2CH_2CH_3$	– 99,8	49,74	0,6492	1,3688	– 48	425	92,8
2,3-Диметилбутан $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3$	– 128,54	57,99	0,6612	1,3750	– 29	420	103,5

ГЕКСА́Н C_6H_{14}, мол. м. 86,18. Г. и его изомеры – бесцв. жидкости (см. табл.); хорошо раств. в орг. р-рителях, не раств. в воде. Обладают всеми хим. св-вами, характерными для *насыщенных углеводородов.*

н-Г. содержится в бензиновых фракциях нефтей и газовых конденсатов. При риформинге этих фракций (преим прямогонных) он изомеризуется в изогексаны и дегидроциклизуется в бензол. В составе пентан-гексановой или гексановой фракции бензина *н*-Г. изомеризуется в изогексаны при 100–450 °С и давлении водорода 1,5–5,0 МПа в зависимости от типа катализатора (Pt или Pd на активированном кислотном носителе, напр. хлорированном Al_2O_3, цеолите). Распределение изомеров в изомеризате близко к равновесному, изогексаны вместе с др. изопарафинами выделяют из него ректификацией или разделением на цеолитах. Изогексаны образуются также при гидрокрекинге тяжелых фракций нефти, напр. газойлей, деасфальтированных гудронов, нефтяных остатков. Бензиновые фракции продуктов гидрокрекинга содержат до 85% изопарафиновых углеводородов

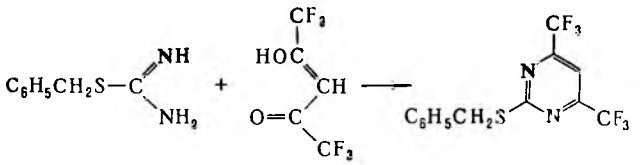
Изогексаны – высокооктановые компоненты моторных топлив, *н*-Г – р-ритель и жидкость в низкотемпературных термометрах

Лит Варгафтик Н Б, Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей 2 изд, М, 1972, Справочник нефтехимика, под ред. С К Огородникова, т 1–2, Л, 1978, Гуреев А А, Жоров Ю М, Смидович Е В, Производство высокооктановых бензинов, М, 1981 *С А Поляков*

ГЕКСАНИТРОБЕНЗОЛ $C_6(NO_2)_6$, бризантное ВВ; мол м 348, белые кристаллы, т пл 246–265 °С (зависит от способа очистки), плотн 2,0 г/см^3 Скорость детонации 9,5 км/с (при плотн 1,9 г/см^3) Раств. в орг. р-рителях, не раств. в воде На воздухе в присут. влаги или при действии водного р-ра NaOH превращ. в 2,4,6-тринитрофлороглюцин. Восстанавливается аммиаком до 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола. Г. может быть получен окислением пентанитроанилина р-ром H_2O_2 в олеуме. Очищают его перекристаллизацией из сухого хлороформа.

Лит см при ст *Бризантные взрывчатые вещества* *С Н Егоров*

ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТО́Н (1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4-пентандион) $CF_3COCH_2COCF_3$, мол. м. 206,03; бесцв. жидкость с резким запахом; т. кип. 70–70,2 °С, pK_a 5,3 (вода; 25 °С), типичный представитель *полифтор-β-дикетонов.* Для жидкого Г. кето-енольное равновесие сдвинуто полностью в сторону енольной формы $CF_3C(O)CH{=}C(OH)CF_3$ В водном р-ре образуется $CF_3C(OH)_2CH_2C(OH)_2CF_3$. Со спиртами Г дает *бис*-полуацетали $CF_3C(OH)(OR)CH_2C(OH)(OR)CF_3$, с ионами металлов легко образует хелаты Р-ции Г с бифункциональными соед часто приводят к гетероциклам, напр



Г. получают конденсацией Клайзена.

$$CF_3COOC_2H_5 + CH_3COCF_3 \xrightarrow{C_2H_5ONa,\text{эфир}} \text{Г.}$$

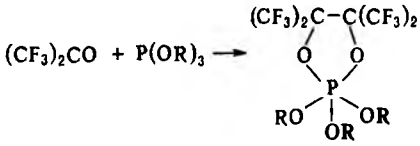
(выход 72%).

Применяют Г. в лаб. практике как экстрагент для разделения ионов металлов и их идентификации с помощью ГЖХ, а также для получения биологически активных соединений. *Н П Гамбарян.*

ГЕКСАФТОРАЦЕТО́Н (перфторацетон) CF_3COCF_3, мол. м. 166,03; бесцв. газ с резким запахом; т. пл. – 122 °С, т. кип. – 27,28 °С; плотность жидкости 1,318 г/см^3 (25 °С); $\Delta H^0_{исп}$ 21,61 кДж/моль (– 27,28 °С); потенциал ионизации 11,68 эВ, умеренно раств. в апротонных орг. р-рителях; реагирует с водой и спиртами; разлагается на CO и CF_3 лишь при 550 °С или УФ-облучении. Типичный представитель *полифторкетонов.* В р-циях с нуклеоф. агентами Г. гораздо активнее, чем нефториров. кетоны. Иногда вступает в превращения, не свойственные алифатич кетонам, в частности легко образует устойчивые аддукты $(CF_3)_2C(OH)X$, где X = OH, OR, NR_2. С фторидами щелочных металлов дает относительно стабильный анион $(CF_3)_2CFO^-$, широко используемый в синтезах. Легко восстанавливается третичными аминами до $(CF_3)_2CHOH$, реагирует с соед., содержащими активные метиленовые группы, и олефинами, напр

$$(CF_3)_2CO + CH_2{=}C(CH_3)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow (CF_3)_2C(OH)CH_2C(CH_3){=}CH_2$$

С диенами, кетенами, алкоксиацетиленами, изонитрилами, соединениями Р(III) образует продукты циклоприсоединения, напр.:



По отношению к электроф. агентам Г. крайне пассивен: не протонируется сильными к-тами, лишь при 100 °С взаимод. с фенолом в безводном HF, образуя гексафтордифенилолпропан.

Пром. способ получения Г.: р-ция $(CCl_3)_2CO$ с HF в присут солей Cr(III) Др. способы окисление перфторизобутилена или тиогексафторацетона, изомеризация гексафторпропиленоксида Применяют Г. в синтезе гексафторизопропилового спирта, фторорганических мономеров, сополимеров Г с олефинами и их оксидами, лекарственных средств.

Летальная концентрация 0,09% по объему (крысы, экспозиция 30 мин)

Гексафторацетон впервые получен Н Фукухарой и С Л Бигелоу в 1941

Гидрат Г $(CF_3)_2C(OH)_2$ – гигроскопичные белые кристаллы, т пл 49 °С, pK_a 6,58 При действии конц H_2SO_4 дает Г., на воздухе превращ в жидкий сесквигидрат – хоро-

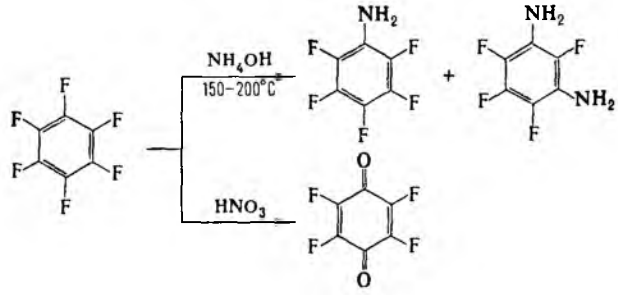
ший р-рнтель полимеров, напр. полиамидов, сложных полиэфиров, полиформальдегида. $ЛД_{50}$ 190 мг/кг (крысы, перорально).

Лит.: Gambaryan N. P. [u.a.], «Angew. Chem.», 1966, Bd 78, № 22, S. 1008–17.

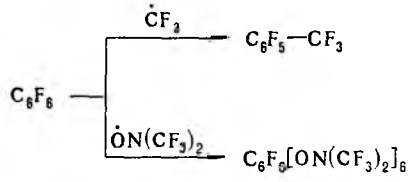
Н. П. Гамбарян.

ГЕКСАФТОРБЕНЗО́Л (перфторбензол) C_6F_6, мол. м. 186,06; бесцв. жидкость; т. пл. 5,29 °С, т. кип. 80–81 °С; d_4^{20} 1,6184, n_D^{20} 1,3777; не раств. в воде, хорошо раств. в орг. р-рителях.

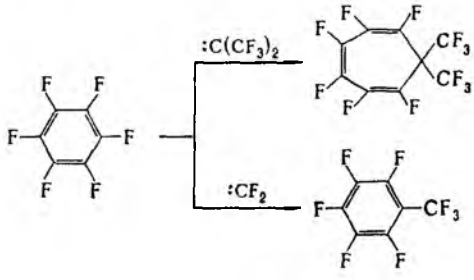
Взаимод. Г. с нуклеофилами приводит к замещению одного или двух атомов фтора, р-ция с электроф. агентами – к потере ароматичности, напр.:



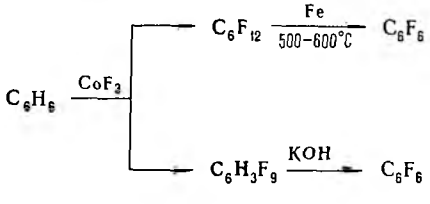
Г. вступает также в р-ции радикального присоединения и замещения:



При взаимод. Г. с фторкарбенами наблюдается расширение цикла или внедрение по CF-связи:



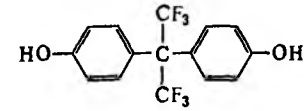
Осн. методы синтеза Г.: действие фторидов щелочных металлов, напр. KF, на гексахлорбензол при 400–500 °С и 8–10 МПа; пиролиз фтортрибромметана (630–640 °С, кат. – Pt) или др. хладонов; фторирование бензола с послед. дефторированием или дегидрофторированием:



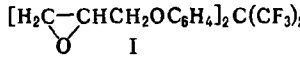
Г. применяют в лаб. практике для синтеза полифторароматич. соед., а также как р-ритель. ПДК 5 мг/м³; летальная концентрация 265 мг/л (крысы, экспозиция 30 мин).

С. И. Плетнев.

ГЕКСАФТОРДИФЕНИЛОЛПРОПА́Н [2,2-*бис*-(*п*-гидроксифенил)гексафторпропан, гексафтордиан], мол. м. 336,24;



бесцв. кристаллы; т. пл. 162 °С; pK_a 8,31; не раств. в воде, раств. в эфире, спирте, умеренно – в CCl_4, толуоле, хлорбензоле. Проявляет хим. св-ва фенола с электроноакцепторным заместителем в ядре; с эпихлоргидрином дает ди-



эфир ф-лы I – Вступает в поликонденсацию с хлорангидридом терефталевой к-ты (скорость процесса в 2–2,5 раза меньше, чем для *дифенилолпропана*).

Г. получают из *гексафторацетона*. Используют в синтезе поликарбонатов, политиокарбонатов и полиарилатов (присутствие атомов F способствует улучшению мех. св-в полимеров; фторсодержащие полиарилаты не поддерживают горения). Г. и упомянутый диэфир – агенты вулканизации фторкаучуков, обеспечивающие получение резин с высокой твердостью и хорошей адгезией к металлам. *Н. П. Гамбарян.*

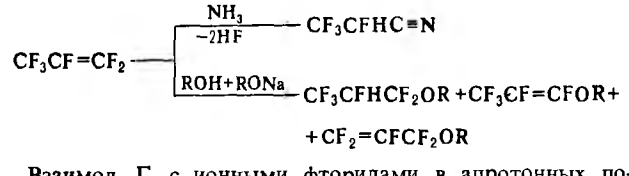
ГЕКСАФТОРИЗОПРОПИ́ЛОВЫЙ СПИРТ (1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанол; 2-гидроперфторизопропиловый спирт) $(CF_3)_2CHOH$, мол. м. 168,04; бесцв. летучая жидкость с резким запахом; т. пл. – 3,4 °С, т. кип. 58,2 °С; pK_a 9,3; смешивается с водой и большинством орг. р-рителей. Получают Г. с. из гексафторацетона каталитич. гидрированием, а также восстановлением борогидридом Na, алюмогидридом Li и др. Применяют как р-ритель, напр. полиамидов, полиформальдегида (хорошая р-римость этих полимеров в Г. с. обусловлена его способностью давать устойчивые комплексы с соед., склонными к образованию прочных водородных связей). Гексафторизопропиловые эфиры α-аминокислот иногда используют в пептидном синтезе.

Для Г. с. $ЛД_{50}$ 1040 мг/кг (крысы, перорально); летальная концентрация 0,46% по объему (крысы, экспозиция 1 ч).

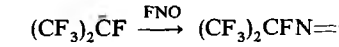
Н. П. Гамбарян.

ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕ́Н (перфторпропилен, мономер-6) $CF_3CF{=}CF_2$, мол. м. 150,02; бесцв. газ; т. пл. – 156,2 °С, т. кип. – 29,4 °С; d_4^{-40} 1,565; $t_{крит}$ 85 °С, $p_{крит}$ 3,15 МПа, $d_{крит}$ 0,6 г/см³; давление пара (МПа): 0,102 (– 29 °С), 0,215 (10 °С), 0,613 (20 °С), 1,003 (40 °С), 1,82 (60 °С).

Г. – типичный представитель перфторолефинов (см. *Фторолефины*). С нуклеоф. агентами легко образует продукты замещения и присоединения, напр.:

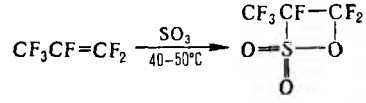


Взаимод. Г. с ионными фторидами в апротонных полярных р-рителях приводит к аниону $(CF_3)_2\bar{C}F$, к-рый легко реагирует с электроф. агентами, напр.:



В отсутствие электроф. агентов анион взаимод. с Г., образуя димеры $(CF_3)_2CFCF{=}CFCF_3$, $(CF_3)_2C{=}CFC_2F_5$ и тримеры C_9F_{18} (смесь изомеров).

К Г. способны присоединяться сильные электрофилы, напр.:



В нек-рых р-циях образуется промежут. перфтораллильный катион, напр.:

$$CF_3CF{=}CF_2 \xrightarrow{SbF_5} [CF_2{\cdots}CF{\cdots}CF_2]^+ \xrightarrow{CF_2=CF_2}$$

$$\longrightarrow CF_3CF{=}CFC_2F_5$$

По радикальному механизму Г. галогенируется, легко присоединяет H_2S, $NaHSO_3$, спирты, простые эфиры (атака направляется на CF_2-группу), напр.:

$$CF_3CF{=}CF_2 \xrightarrow[(C_6H_5COO)_2]{CH_3OH} CF_3CFHCF_2CH_2OH$$

Г. практически не дает гомополимеров. Выше 250 °С в замкнутой системе образует смесь 1,2- и 1,3-перфтордиметилциклобутаиов. В р-ции Дильса–Альдера служит диенофилом.

Пром. способ получения Г.: пиролиз тетрафторэтилена при 700–900 °С. Др. способы: пиролиз политетрафторэтилена, декарбоксилирование солей перфторомасляной к-ты.

Г. применяют в синтезе сополимеров с тетрафторэтиленом или винилиденфторидом, а также перфторполиэфиров, гексафторпропиленоксида и др.

Для Г. ПДК 5 мг/м^3; летальная концентрация 0,3% по объему (крысы, экспозиция 4 ч). Не образует взрывоопасных смесей с воздухом.

Впервые получен А. Хэнне и Т. Валкесом в 1945.

Лит.: Кнунянц И. Л., Полищук В. Р., «Успехи химии», 1976, т. 45, № 7, с. 1139–76; Пашнин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С., Фторопласты, Л., 1978, с. 6, с. 14–16.

Л. С. Герман.

ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОКСИ́Д (перфторметилоксиран; 1,2-эпоксигексафторпропан), мол. м. 166,02; бесцв. газ; т. кип. −27,4 °С. Важный представитель *перфторолефинов окисей*. Под действием каталитич. кол-в аниона F^- изомеризуется в перфторпропионилхлорид CF_3CF_2COF или образует олигомеры, в присут. кислотных катализаторов изомеризуется в гексафторацетон. В пром-сти Г. о. получают действием щелочного р-ра H_2O_2 или O_2 на гексафторпропилен. Применяют в синтезе олигомеров (перфторполиэфиров), трифторметилтрифторвинилового эфира, как источник дифторкарбена.



Лит.: Таррант П., Стамп Е., «Ж. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева», 1970, т. 15, N 1, с. 34–44; Пономаренко В. А., Круковский С. П., Алыбина А. Ю., Фторсодержащие гетероцепные полимеры, М., 1973, с. 30–147.

Л. С. Герман.

ГЕКСАХЛОРБЕНЗО́Л (перхлорбензол) C_6Cl_6, мол. м. 284,78; бесцв. кристаллы; т. пл. 231 °С, т. кип. 309,4 °С (возгоняется); плотность твердого 2,044 г/см^3, жидкого 1,569 г/см^3 (236 °С); давление пара (кПа): 0,13 (114,4 °С), 8,00 (219,0 °С), 101,37 (309,4 °С); C_p^0 0,906 кДж/(кг·К) (26,8 °С); $\Delta H^0_{пл}$ 79,3 кДж/кг, $\Delta H^0_{стор}$ −2131,1 кДж/моль. Г. не раств. в воде, ограниченно раств. при нагр. в этаноле, хлороформе, эфире; р-римость в бензоле 3,63% (20 °С), 7,24% (42 °С).

Г. сравнительно легко вступает в р-ции нуклеоф. замещения, обменивая один атом хлора, напр., на группы CH_3O, OH, SH. При действии BF_3 или SbF_5 замещает хлор на фтор и присоединяет фтор (конечный продукт – C_6F_{12}).

Получают Г. хлорированием бензола или его хлорпроизводных: а) в паровой фазе в объеме (600 °С) или в присут. активированного угля (350–370 °С); б) в жидкой фазе (кат.–хлориды Fe, Al, Sb, As или др.). Выделяют кристаллизацией; чистота не менее 95% (примеси – три-, тетра- и пентахлорбензолы).

Применяют для произ-ва пентахлорфенола и его Na-соли, гексафторбензола, пентахлортиофенола, инсектицидов; как фунгицид гл. обр. для протравливания семян зерновых культур.

Г. не горит, не взрывается; ПДК 0,9 мг/м^3, в воде водоемов санитарно-бытового водопользования 0,05 мг/л.

Лит.: Промышленные хлорорганические продукты. Справочник, под ред Л. А. Ошина, М., 1978.

Ю. А. Трегер.

ГЕКСАХЛОРКСИЛО́ЛЫ $C_6H_4(CCl_3)_2$, мол. м. 312,78; бесцв. кристаллы. Наиб. практич. интерес представляют гексахлор-*п*-ксилол [1,4-*бис*-(трихлорметил)бензол] и гексахлор-*м*-ксилол [1,3-*бис*-(трихлорметил)бензол].

Для *пара*-изомера (*п*-Г.) т. пл. 110,5–111 °С, т. кип. 319 °С, 157 °С/6 мм рт. ст., т. разл. 320 °С (в отсутствие влаги и Fe), 86 °С (в присут. 0,1% $FeCl_3$ и влаги); плотн. 1,47–1,5 г/см^3 (20 °С), насыпная плотн. 0,953 г/см^3 (20 °С); $\Delta H^0_{крист}$ 67 кДж/кг (0 °С); C_p^0 жидкости 0,896 кДж/(кг·К) (20 °С); теплопроводность 19,76 Вт/(м·К).

Для *мета*-изомера (*м*-Г.) т. пл. 41–42 °С, т. кип. 318 °С, 165–169 °С/12 мм рт. ст.; плотн. 1,570 г/см^3 (50 °С); ур-ние температурной зависимости давления пара $\lg p$ (кПа) = $= 3166/T + 6{,}17$ (427–523 К); $\Delta H^0_{пл}$ 33,26 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 60,63 кДж/моль, $\Delta H^0_{крист}$ (в изопропаноле) 35,19 кДж/моль; μ $6{,}63 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Г. не раств. в воде. Р-римость (%) *п*-Г. и *м*-Г. при 20 °С в орг. р-рителях: в бензине – 15,3 (12,0 при 10 °С) и 78,1 соотв.; бензоле – 43,5 и 86,8; этаноле – 1,7 и 22,2. *п*-Г. раств. также в *п*-ксилоле (42,0%), *м*-Г. – в изопропаноле (9,0% при −10 °С, 12,9% при 0 °С и 26,9% при 20 °С), в циклогексане (90,6%), ацетоне (90,0%).

По хим. св-вам Г. близки *бензотрихлориду*. Они инертны при электроф. хлорировании. При нагр. с SbF_3 в присут. $SbCl_5$ образуются соответствующие гексафторксилолы. При взаимод. с водой при 100–120 °С в присут. к-т Льюиса или минер. к-т *п*-Г. и *м*-Г. гидролизуются соотв. до терефталевой и изофталевой к-т. С карбоновыми к-тами (кат.–к-та Льюиса) Г. взаимод. по схеме:

$$C_6H_4(CCl_3)_2 + 2RCOOH \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_4(COCl)_2 + 2RCOCl + 2HCl$$

п-Г. при 300–350 °С разлагается с образованием атомарного хлора и полимерного продукта, *м*-Г. при 295 °С – с выделением HCl. Разложение заметно ускоряется в присут. следов влаги и хлоридов металлов.

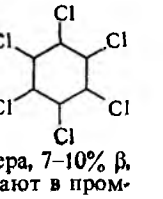
В пром-сти и лаборатории Г. получают жидкофазным хлорированием *п*- и *м*-ксилолов в присут. 2,2′-азо-*бис*-изобутиронитрила. Содержание Fe в исходных продуктах не должно превышать 0,00002%. В пром-сти процесс ведут при 85–120 °С при противотоке реагентов в каскаде эмалиров. реакторов. *п*-Г. выделяют перекристаллизацией из бензина при 0–5 °С, *м*-Г. – из абс. изопропанола при т-рах от −10 до 0 °С. Выход *п*-Г. 80–85%, *м*-Г. 70–75%. Они склонны к слеживанию.

п-Г. – противолистное ср-во (хлоксил). Используется также в произ-ве терефталоилхлорида и диметилового эфира тетрахлортерефталевой к-ты, являющегося гербицидом, как активатор вулканизации бутилкаучука. *м*-Г. – промежут. продукт в произ-ве изофталоилхлорида.

Г. – негорючие невзрывоопасные продукты. *м*-Г. обладает кумулятивным эффектом. ПДК паров 2 мг/м^3 (рекомендуемая).

Г. В. Моцарев.

ГЕКСАХЛОРЦИКЛОГЕКСА́Н (ГХЦГ, гексахлоран), мол. м. 290,83. Имеет 8 стабильных изомеров, различающихся положением (аксиальным *a* или экваториальным *e*) атомов Cl по отношению к плоскости цикла:



α(*aaeeee*; т. пл. 157,5–158,5 °С), β(*eeeeee*; 209 °С), γ(*aaaeee*; 112,8 °С), δ(*aeeeee*; 138–139 °С), ε(*aeeaee*; 218,5–219,5 °С), ξ(*aaeaee*; 88–89 °С), η(*aeeaae*; 89,8–90,5 °С) и θ(*aeaeee*; 124–125 °С).

Техн. Г., содержащий обычно 60–70% α-изомера, 7–10% β, 10–15% γ, 6–7% δ и ок. 5% др. изомеров, получают в промсти фотохим. хлорированием бензола. Продукт представляет собой твердое в-во белого или кремового цвета с запахом плесени; раств. в большинстве орг. р-рителей, практически не раств. в воде; при нагр. возгоняется. Устой-

чив к действию света, окислителей, к-т; р-рами щелочей дегидрохлорируется до трихлорбензола (гл. обр. 1,2,4-изомера); цинком в кислой среде дехлорируется до бензола.

Только γ-изомер (линдан) является инсектицидом контактного, кишечного и фумигаитного действия. Легко всасывается в организм насекомого и вызывает быстрое поражение нервной системы. Представляет собой бесцв. кристаллы без запаха. Р-римость (г в 100 г р-рителя): в ацетоне – 43,5; бензоле – 28,9; хлороформе – 24,0; метаноле – 7,4; воде – 0,001. Давление пара $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ Па при 20 °С. γ-Г. экстрагируют из техн. Г. орг. р-рителем (чаще всего метанолом) и выделяют фракционной кристаллизацией чистый линдан, содержащий < 1% примесей, и обогащенный им Г.

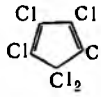
Линдан и обогащенный Г. применяют для обработки с.-х. культур (кроме овощных и плодовых), лесонасаждений, для борьбы с вредителями, обитающими в почвах, для протравливания семян, дезинсекции зернохранилищ, обработки древесины, а иногда для борьбы с паразитирующими на животных аргасовыми клещами. Неактивные изомеры Г. используют в хим. пром-сти, напр. для получения три-, тетра- и гексахлорбензола.

В промышленно развитых странах разрешено применение только линдана. Он высокотоксичен для млекопитающих ($ЛД_{50}$ 25–200 мг/кг), оказывает кожнорезорбтивное действие, но в отличие от техн. Г. ($ЛД_{50}$ 200–3000 мг/кг) сравнительно быстро выводится из организма. ПДК в воздухе для линдана 0,05 мг/м³, для техн. Г. – 0,1 мг/м³ (в воде 0,02 мг/л). Недопустимо присутствие остаточных кол-в Г. в молоке, мясе, яйцах; в растит. пищ. продуктах линдана не должно содержаться > 2 мг/кг, техн. Г. – > 1 мг/кг.

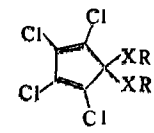
Г. впервые получил М. Фарадей в 1825. Инсектицидные св-ва обнаружил Г. Бендер в 1933.

Лит.: Безобразов Ю. Н., Молчанов А. В., Гар К. А., Гексахлоран, его свойства, получение и применение, М., 1958; Мельников Н. Н., Химия и технология пестицидов, М., 1974, с. 60–70; Lindan: Monographie einer insektiziden Werkstoffs. Hrsg. von E. Ulmann, Freiburg, 1973. *Г. С. Швиндлерман.*

ГЕКСАХЛОР-1,3-ЦИКЛОПЕНТАДИЕН (перхлорциклопентадиен), мол. м. 272,77; светло-желтая жидкость с резким запахом; т. пл. 10 °С, т. кип. 239 °С; d_4^{20} 1,712, n_D^{20} 1,5647; давление пара 0,008 кПа (45,2 °С), 1,33 кПа (108 °С); η 5,04 мПа·с (100 °С), 1,56 мПа·с (210 °С); γ 47 мН/м; $\Delta H^0_{пл}$ 42,29 кДж/кг. Раств. в хлорорг. р-рителях, спирте, не раств. в воде.

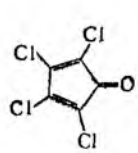


Г. хлорируется Cl_2 в присут. $AlCl_3$ при т-ре не выше 50 °С до октахлорциклопентена. Легко взаимод. со спиртовыми р-рами щелочей, образуя кетали (ф-ла I; X = O), а с Na-солями меркаптанов – тиокетали (I; X = S). При кислотном гидролизе превращ. в тетрахлорциклопентадиенон (II). Вступает в реакцию Дильса–Альдера в основном как 1,3-диен с образованием производных гексахлорнорборнена (III):

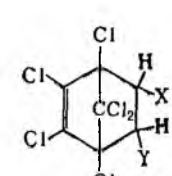


(X = O или S)

I



II



III

При нагревании в присут. $AlCl_3$ Г. димеризуется, давая продукт полиэдрич. (каркасной) структуры, наз. мирекс (т. пл. 485 °С; возгоняется; т. разл. выше 500 °С; не раств. в воде, р-римость в CCl_4 7,2%).

В пром-сти Г. получают хлорированием (400–450 °С) хлором нефтяных пентан-изопентановых или пентан-изоамиленовых углеводородных фракций, а также из циклопентадиена двухступенчатым хлорированием: сначала в жидкой фазе при 90–95 °С (образуются полихлорциклопентадиены, содержащие 4–5 атомов хлора), а затем при 350–400 °С в присут. активиров. угля. После резкого охлаждения реакц. газов, конденсации и отделения непрореагировавшего Cl_2 и HCl Г. выделяют вакуумной ректификацией (содержание осн. в-ва не менее 96%). В лаборатории Г. получают взаимод. циклопентадиена в петролейном эфире с водным р-ром NaClO при 5–10 °С. После разделения водного и орг. слоев и отгонки р-рителя Г. выделяют ректификацией.

Г. – промежут. продукт в произ-ве хлорорг. пестицидов (напр., хлориндана, гептахлора, альдрина, дильдрина), хлорэндикового ангидрида, мирекса, применяемого как инсектицид; Г. используют также как пластификатор и антипирен.

Г. – трудногорючая жидкость; т. самовоспл. 670 °С. ПДК 0,01 мг/м³, в воде водоемов санитарно-бытового водопользования 0,001 мг/л.

Лит.: Промышленные хлорорганические продукты. Справочник, под ред. Л. А. Ошина, М., 1978. *Ю. А. Трегер.*

ГЕКСАХЛОРЭТА́Н (перхлорэтан) C_2Cl_6, мол. м. 236,74; бесцв. кристаллы с камфарным запахом. Имеет три кристаллич. модификации: до 43,6 °С устойчива ромбич. модификация, при 43,6–71,1 °С – триклинная, выше 71,1 °С – кубическая. Т. пл. 187 °С (в закрытом капилляре), т. кип. 185,6 °С (возгоняется); d_4^{20} 2,091; давление пара (кПа) 0,1 (32,7 °С), 1,33 (73,5 °С), 13,3 (124,2 °С); C_p^0 0,728 кДж/(кг·К) (жидкость; 25 °С), 0,557 кДж/(кг·К) (пар; 25 °С); $\Delta H^0_{исп}$ 215,5 кДж/кг, $\Delta H^0_{сгор}$ – 460,24 Дж/моль, для газа – 519,23 Дж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 141,42 кДж/моль, ΔS^0_{298} 396,52 Дж/(моль·К). Г. умеренно раств. в спирте и эфире, хорошо – в CS_2, р-римость в воде 0,005% (22,3 °С); образует азеотропную смесь с водой (т. кип. 99 °С, 33,9% Г.).

Энергия связей: C—Cl 299,99 кДж/моль, C—C 263,59 кДж/моль; длина связей C—Cl 0,174 нм, C—C 0,157 нм, валентный угол ClCCl 109,3°.

Г. гидролизуется твердой щелочью при 200 °С и выше, а также спиртовым р-ром щелочи до щавелевой к-ты. В газовой фазе при 500–600 °С (или при 350–450 °С в присут. активиров. угля) разлагается с образованием CCl_4 и тетрахлорэтилена. Под действием цинка в водной среде превращ. в тетрахлорэтилен.

Получают Г. хлорированием полихлорэтанов (270–290 °С; кат. – активиров. уголь, паровая фаза) или тетрахлорэтилена (100–110 °С; кат. – $FeCl_3$, жидкая фаза). В парофазном процессе Г. выделяют десублимацией, в жидкофазном – перекристаллизацией из спирта или бензола.

Г. применяют в произ-ве хладона 113, таблеток для дегазации при отливке алюминиевых деталей, для получения дымообразующих смесей.

Г. не горит и не взрывается. ПДК 10 мг/м³, в воде водоемов санитарно-бытового водопользования 0,01 мг/л.

Лит.: Промышленные хлорорганические продукты. Справочник, под ред. Л. А. Ошина, М., 1978, с. 196–213. *Ю. А. Трегер.*

ГЕКСЕН C_6H_{12}, мол. м. 84,10. Г. и его изомеры – бесцв. жидкости (см. табл.); раств. в орг. р-рителях, не раств. в воде. Обладают всеми св-вами, характерными для *олефинов*.

1-Г. вместе с др. α-олефинами получают олигомеризацией этилена в присут. $Al(C_2H_5)_3$ и термич. крекингом парафинов; 2-метил-1-пентен – димеризацией пропилена в присут. $Al(C_3H_7)_3$ при 180–200 °С и давл. ок. 20 МПа; 2-метил-2-пентен – изомеризацией 2-метил-1-пентена при 100–200 °С (кат. – Al_2O_3, алюмосиликаты, цеолиты или др.); 4-метил-1-пентен – димеризацией пропилена при 150–170 °С и давл. до 10 МПа (кат. – Na на поташе или др.). Смеси изогексенов получают димеризацией пропилена в присут. H_3PO_4 на кварцевом носителе при 220–230 °С, давл. 6,5–7,0 МПа и объемной скорости подачи сырья 1,7–2,9 $ч^{-1}$ или в присут. растворимых комплексов Ni при 20–30 °С и невысоком давлении.

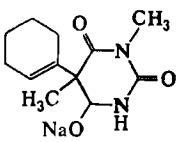
Смеси изогексенов (полимер-бензин) – высокооктановые компоненты моторных топлив. 4-Метил-1-пентен – сырье в произ-ве поли-4-метил-1-пентена и сополимеров с др. метилпентенами, метилбутенами и изобутиленом. Г. используют также в пронз-ве изопрена, метилизобутилкетона, высших жирных спиртов и др.

Лит.: Черный И. Р., Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза, М., 1973; Лебедев Н. Н., Химия и технология органического и нефтехимического синтеза, 2 изд., 1975. *С. А. Поляков.*

СВОЙСТВА ГЕКСЕНА И ЕГО ИЗОМЕРОВ

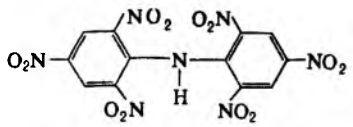
Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Октановое число (исслед. метод)
1-Гексен $CH_3CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$	−139,819	63,485	0,67317	1,38788	76,4
2-Гексен $CH_3CH_2CH_2CH=CHCH_3$					
цис	−141,139	68,819	0,68720	1,39761	—
транс	−132,97	67,884	0,67795	1,39363	92,7
3-Гексен $CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_3$					
цис	−137,817	66,450	0,67990	1,39479	—
транс	−113,43	67,088	0,67711	1,39429	94
2-Метил-1-пентен $CH_3CH_2CH_2C(CH_3)=CH_2$	−135,72	62,113	0,67987	1,39200	95,1
3-Метил-1-пентен $CH_3CH_2CH(CH_3)CH=CH_2$	−153,00	54,178	0,66745	1,38422	96,0
4-Метил-1-пентен $CH_3CH(CH_3)CH_2CH=CH_2$	−153,63	53,865	0,6637	1,38267	95,7
2-Метил-2-пентен $CH_3CH_2CH=C(CH_3)CH_3$	−135,07	67,308	0,6865	1,40030	97,8
3-Метил-2-пентен $CH_3CH_2C(CH_3)=CHCH_3$					
цис	−138,45	70,200	0,6986	1,4045	—
транс	−134,84	67,702	0,6932	1,40157	79
4-Метил-2-пентен $CH_3CH(CH_3)CH=CHCH_3$					
цис	−134,43	56,387	0,66918	1,38793	99,3
транс	−140,81	58,612	0,66862	1,38878	99,3
2-Этил-1-бутен $CH_3CH_2C(C_2H_5)=CH_2$	−131,53	64,682	0,68958	1,39671	98,3
2,3-Диметил-1-бутен $CH_3CH(CH_3)C(CH_3)=CH_2$	−157,27	55,616	0,6781	1,39022	—
3,3-Диметил-1-бутен $CH_3C(CH_3)_2CH=CH_2$	−115,20	41,247	0,6531	1,37620	105,4
2,3-Диметил-2-бутен $CH_3C(CH_3)=C(CH_3)CH_3$	−74,28	73,205	0,7081	1,41235	97,4

ГЕКСЕНА́Л [гексабарбитал-натрий; циклобарбитал; эвипан; эндодорм; 1,5-диметил-5-(1-циклогексенил)барбитурат натрия], мол. м. 258,96; бесцв. кристаллы; т. пл. 145–147 °С; хорошо раств. в воде и этаноле, плохо – в диэтиловом эфире и хлороформе. Гигроскопичен. Водные р-ры неустойчивы. Получают конденсацией 2-циано-2-(1-циклогексенил)пропионовой к-ты с метилмочевиной с послед. гидролизом продукта р-ции и взаимод. образовавшейся 5-(1-циклогексенил)- 1,5- диметилбарбитуровой к-ты с NaOH. В зависимости от дозы Г. применяется как снотворное или ср-во для наркоза; используется для непродолжительного наркоза самостоятельно или в сочетании с др. ср-вами.



Г. Я. Шварц.

ГЕКСИ́Л (2,2′,4,4′,6,6′-гексанитродифениламин), бризантное ВВ; мол. м. 439,22; желтые кристаллы; т. пл. 245 °С (с разл.); плотн. 1,78 г/см³; $\Delta H^0_{обр}$ 41,43 кДж/моль. Раств.



в ацетоне, ледяной уксусной к-те, конц. HNO_3, не раств. в воде. С металлами образует соли. Взрывается при ударе. Для Г. ΔH^0 взрыва −4200 кДж/кг; скорость детонации 7,145 км/с (при плотн. 1,6 г/см³); объем газообразных продуктов взрыва 675 л/кг. Большинство солей Г. более чувствительно к удару, чем Г.; особенно опасна соль Pb.

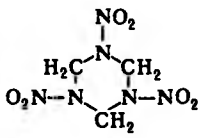
Г. получают взаимод. динитрохлорбензола с анилином в спиртовой или водной среде с послед. нитрованием образовавшегося динитродифениламина. Г. может быть получен также нитрованием дифениламина. Применяют Г. в смесях с тринитротолуолом и Al для снаряжения боеприпасов. Предложено использовать соли Г. в кач-ве термостойких ВВ в реактивных снарядах (по зарубежным данным).

Г. вызывает дерматит, его пыль раздражает слизистые оболочки дыхат. путей.

Лит. см. при ст. *Бризантные взрывчатые вещества.*

Г. Д. Козак.

ГЕКСОГЕ́Н (1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексан; 1,3,5-тринитрогексагидро-*сим*-триазин; циклотриметилентринитрамин; циклонит; RDX), бризантное ВВ (более мощное и чувствительное к внеш. воздействиям, чем тротил); мол. м. 222,126; бесцв. кристаллы; т. пл. 204,5–205 °С (с разл.); плотн. 1,816 г/см³; $\Delta H^0_{обр}$ 70,6 кДж/моль; μ $19{,}26 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Р-римость при 20 °С (% по массе): в воде – 0,07; метаноле – 0,235; ацетоне – 6,81; ДМФА – 20,3; $CHCl_3$ – 0,015; 93%-ной HNO_3 – 12,5. Для Г. ΔH^0 взрыва −5440 кДж/кг; скорость детонации 8360 м/с (при плотн. 1,7 г/см³); объем газообразных продуктов взрыва 908 л/кг; расширение в свинцовой бомбе ок. 500 см³; т. всп. ок. 230 °С. Горение неплотных зарядов Г. неустойчиво и легко переходит в детонацию. Г. разлагается H_2SO_4, р-рами щелочей, а также при нагревании.



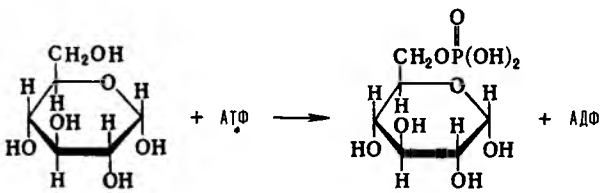
Получают Г. действием на уротропин конц. HNO_3 или ее смесей с NH_4NO_3, CH_3COOH или с $(CH_3CO)_2O$. Он м. б. получен также взаимод. параформа с NH_4NO_3 в среде $(CH_3CO)_2O$ в присут. BF_3 или нитрованием пергидро-1,3,5-триазин-1,3,5-трисульфоната К смесью HNO_3, H_2SO_4 и SO_3.

Г. с добавкой флегматизатора, напр. парафина, воска, а также его смеси с тротилом, NH_4NO_3, Al и др. применяют для снаряжения боеприпасов. Г. используют также как компонент скального аммонита, термостойких ВВ.

В. Ф. Жилин.

ГЕКСО́ЗЫ, см. *Моносахариды.*

ГЕКСОКИНА́ЗА, фермент класса трансфераз, катализирующий в присут. Mg^{2+} перенос фосфорильной группы с аденозинтрифосфата (АТФ) на D-гексозу с образованием D-гексозо-6-фосфата и аденозиндифосфата (АДФ), напр.:



Гексокиназа строго специфична по отношению к АТФ и обладает широкой специфичностью к углеводному компоненту.

Выделенная из дрожжей и тканей млекопитающих Г. существует в виде неск. форм (изоферментов), для каждой из к-рых известен аминокислотный состав. Г. дрожжей выделена в кристаллич. состоянии, имеет мол. м. ~96 тыс. и состоит из 4 субъединиц. Для нее известна пространств. структура. Г. млекопитающих состоит из 1 субъединицы; мол. масса каждого из трех распространенных изоферментов ок. 96 тыс., специфической глюкокиназы печени – 48 тыс.

Оптим. каталитич. активность Г. проявляется при pH 7,7–8,2. Изоэлектрич. точка p*I* 5,7–6,3. В активный центр входят остатки серина и гистидина. Важную роль в механизме каталитич. действия играют группы SH полипептидной цепи. В организме Г. активируется витаминами, инсулином, а также при связывании с нек-рыми биол. мембранами, напр. митохондриальными; ингибируется глюкозо-6-фосфатом и кортикостероидами.

Г. участвует в превращ. глюкозы при брожении, гликолизе, оказывает существенное влияние на *пентозофосфатный цикл* и биосинтез гликогена. Ее используют для исследования активности ряда ферментов, напр. креатинкиназы при диагностике инфаркта миокарда. Данные по активности Г

в сыворотке крови служат дополнит. диагностич. тестом при онкологич заболеваниях.

Лит. Мецлер Д Э., Биохимия, пер с англ., т 2, М, 1980, с 125-28

Н Ю Гончарова

ГЕ́ЛИ (от лат. gelo – застываю), 1) в коллоидной химии Г.– дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, в к-рых частицы дисперсной фазы образуют пространств. структурную сетку. Представляют собой твердообразные («студенистые») тела, способные сохранять форму, обладающие упругостью (эластичностью) и пластичностью. Типичные Г. имеют коагуляционную структуру, т.е. частицы дисперсной фазы соединены в местах контакта силами межмол. взаимодействия непосредственно или через тонкую прослойку дисперсионной среды. Для них характерна тиксотропия, т.е. способность в изотермич. условиях самопроизвольно восстанавливать свою структуру после мех. разрушения. Такие Г. образуются, напр., при коагуляции золей (коагели), понижении т-ры или концентрировании мицеллярных р-ров мыл, выделении новой дисперсной фазы из пересыщ. р-ров (лиогели). Г. могут возникать в виде рыхлых осадков либо образуют структурную сетку во всем объеме первоначально жидкой системы без нарушения ее макрооднородности. Г. с водной дисперсионной средой наз. гидрогелями, с углеводородной – органогелями.

Гелеобразование (желатинирование, застудневание) возможно при содержании дисперсной фазы в системе в кол-ве всего лишь неск. %, иногда – долей %. Чем более анизометричны частицы и менее лиофильна их пов-сть по отношению к дисперсионной среде, тем меньше содержание дисперсной фазы, при к-ром система теряет текучесть. Распад структуры Г. и переход системы в текучее состояние наз. пептизацией. Этот процесс происходит при введении лиофилизующих в-в (см. *Лиофильность и лиофобность*) или при повышении т-ры.

В т. наз. мезоморфных Г. структурную сетку образует жидкокристаллич. фаза (мезофаза). Такие Г. возникают из р-ров дифильных блоксополимеров в термодинамически «плохих» р-рителях по отношению к одному из блоков сополимера. Мезоморфная фаза обычно представляет собой мицеллоподобные пластинчатые или цилиндрич. ассоциаты из тех блоков, к-рые менее растворимы в данном р-рителе, мезоморфные Г. образуются и в концентрированных р-рах мылоподобных ПАВ.

Системы, по св-вам подобные Г., но не обладающие тиксотропией (т. наз. псевдогели), образуются при фазовом расслоении р-ров полимеров, коагуляции и неполной коалесценции каучуковых латексов и эмульсий нек-рых высоковязких нефтепродуктов, жиров, биогенных в-в. Св-вами Г. обладают пены, стабилизованные высокомол. ПАВ, и высококонцентрированные (спумоидные) эмульсии.

Большинство Г. термодинамически неустойчиво; при старении вследствие изотермич переконденсации или рекристаллизации обратимая по отношению к мех. воздействию коагуляц. структура перерождается в необратимую конденсационно-кристаллизационную. Кроме того, многие Г. подвержены синерезису – сокращению объема с выделением жидкой фазы в результате самопроизвольного уплотнения структурной сетки

Удалением из лиогелей жидкой среды можно получить тонкопористые тела – аэрогели, или ксерогели, в к-рых слабые коагуляц. контакты между частицами превратились в результате сушки в прочные адгезионные или фазовые (когезионные) контакты. Таковы, напр, алюмогель и силикагель – сорбенты, получаемые обезвоживанием гидрогелей соотв гидроксида алюминия и кремниевых к-т

2) В химии и технологии полимеров Г.– неплавкие и нерастворимые продукты поликонденсации или полимеризации. Момент времени, когда реакц смесь теряет текучесть вследствие сшивки растущих полимерных цепей, наз точкой гелеобразования или гель-точкой Г. наз. также набухшие в р-рителях сшитые линейные полимеры и р-ры полимеров, потерявшие текучесть вследствие возникновения пространств. молекулярной сетки, стабилизиров. хим. или водородной связями либо в результате межмол. взаимодействия. Таковы, напр., набухшие в водной среде ионообменные смолы; пространственно-сшитые декстраны (сефадексы) и полиакриламиды, используемые в гель-проникающей хроматографии; набухшие в жидких углеводородах сополимеры стирола и дивинилбензола, а также резины на основе натурального и нек-рых синтетич. каучуков; гидрогели желатины, агара, поливинилового спирта; органогели нек-рых эфиров целлюлозы, акрилонитрила.

Гелеобразование играет важную роль при использовании промывочных буровых р-ров, в произ-ве мн. полимерных материалов, катализаторов и сорбентов, пищ продуктов, фармацевтич. и косметич. препаратов, при нанесении разл рода покрытий. Ксерогели на полимерной основе имеют практич. значение в произ-ве искусств. кожи, мембранных фильтров и др. Образование и распад Г. происходят в природных биохим, почвенных и геол. процессах.

Лит. см при статьях *Дисперсные системы, Структурообразование Студни*

Л А Шиц

ГЕ́ЛИЙ (от греч. hḗlios – солнце; лат. Helium) He, хим элемент VIII гр. периодич. системы, ат. н. 2, ат. м. 4,002602; относится к *благородным газам* Атмосферный Г. состоит из изотопов ^{3}He (0,00013% по объему) и ^{4}He. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для ^{4}He $68 \cdot 10^{-32}$ м^2, для ^{3}He – $54 \cdot 10^{-26}$ м^2. Конфигурация электронной оболочки $1s^2$; энергия ионизации $He^0 \rightarrow He^+ \rightarrow He^{2+}$ соотв. 2372 и 5250 кДж/моль; ван-дер-ваальсов радиус 0,122 нм, ковалентный радиус 0,04–0,06 нм.

Г.– один из наиб. распространенных элементов космоса – занимает второе место после водорода. Содержание Г. в атмосфере (образуется в результате α-распада Ac, Th, U) $5{,}27 \cdot 10^{-4}$% по объему. Запасы Г. в атмосфере, литосфере и гидросфере оцениваются в $5 \cdot 10^{14}$ м^3 Гелиеносные прир. газы содержат, как правило, до 2% по объему Г.; главные пром. месторождения этих газов находятся в США ($2{,}1 \cdot 10^{10}$ м^3 Г.), СССР, Канаде (10^8 м^3), ЮАР. Гелий содержится также в минералах: клевеите, монаците, торианите (до 10,5 л/кг).

Свойства. Г.– одноатомный газ без цвета и запаха. Св-ва изотопов Г. приведены в таблице Ур-ния температурной зависимости давления пара ^{4}He:

$$\lg p(\text{Па}) = -3{,}018/T + 2{,}484 \lg T - 0{,}00297T^4 + 4{,}322 \quad \text{(ниже 2,19 К)}$$

$$\lg p(\text{Па}) = -4{,}7921/T + 0{,}00783T + 0{,}0176T^2 + 5{,}7979 \quad (2{,}19 - 4{,}22\ \text{К})$$

$$p(\text{МПа})/1{,}630 = (T/0{,}992)^{1\,554} - 1 \quad \text{(выше 4 К)}$$

Теплопроводность Г. 0,1437 Вт/(м К); магн восприимчивость $-1{,}9\ 10^{-6}$, ур-ние температурной зависимости вязкости: $\eta\ 10^7 = 5{,}023T^{0{,}647}$ Па·с (4–1000 К)

СВОЙСТВА ИЗОТОПОВ ГЕЛИЯ

Показатель	^{4}He	^{3}He
Т пл, К	2,0(3,76 МПа)	1,0(3,87 МПа)
Т кип, К	4,215	3,19
Плотн, кг/м^3 газообразного	0,178	0,134
жидкого	145(0 К)	82,35
$t_{крит}$, К	5,25	3,35
$p_{крит}$, МПа	0 23	0.12
$d_{крит}$, кг/м^3	69,3	41,3
C_p^0 Дж/(моль К)	20,79	20,79
$\Delta H_{пл}^0$ Дж/моль	8,4	—
$\Delta H_{исп}^0$ Дж/моль	81,2	24,7
S_{298}^0, Дж/(моль К)	126,04	—

Жидкий Г.– квантовая жидкость, т. е. жидкость, в макроскопич. объеме к-рой проявляются квантовые св-ва составляющих ее атомов. Квантовые эффекты существенны при очень низких т-рах, когда длина волны де Бройля для теплового движения атомов становится сравнимой с расстоянием между ними. На рисунке приведена диаграмма состояния ^{4}He. При 2,17 К и давлении паров 0,005 МПа (т. наз. λ-точка) жидкий ^{4}He (бозе-жидкость) претерпевает фазовый переход второго рода (от He I к He II), сопровождающийся резким изменением ряда св-в: теплоемкости, вязкости, плотности и др. С увеличением давления т-ра перехода T_λ смещается в область более низких т-р (зависимость T_λ от давления показана на рисунке λ-линией). Для He II характерна сверхтекучесть – способность протекать без трения через узкие (диам. менее 100 нм) капилляры и щели. Это св-во открыто в 1938 П. Л. Капицей. Сверхтекучесть обусловлена переходом при т-рах ниже T_λ части атомов жидкого Г. в состояние с нулевым импульсом. He I бурно кипит во всем объеме, He II – спокойная жидкость с ясно выраженным мениском. Различие в их поведении объясняется необычайно высокой теплопроводностью He II (во много миллионов раз выше, чем у He I). Сверхтекучесть проявляет также и жидкий ^{3}He (ферми-жидкость) вблизи абс. нуля (менее $2{,}6\cdot10^{-3}$ К) и давлении ок. 3,4 МПа.



Жидкий Г.– единственное в-во, не затвердевающее при нормальном давлении даже вблизи 0 К. Он кристаллизуется только под давлением более 2,5 МПа. Кристаллич. решетка ^{4}He гексагональная с плотной упаковкой. ^{3}He при одной и той же т-ре в зависимости от давления может находиться в двух модификациях: α (решетка кубическая) и β (гексагональная с плотной упаковкой); т-ра тройной точки $^3He_ж \rightleftarrows {}^3He_\alpha + {}^3He_\beta$ 3,15 К, давл. 14,3 МПа; у ^{4}He тройная точка отсутствует.

Для газообразного Г. характерна высокая способность проникать сквозь перегородки из пластмасс, стекла и некрых металлов. Р-римость Г.: в воде ($см^3$/л) – 9,78 (0 °С), 8,61 (20 °С), 10,10 (80 °С); этаноле (% по объему) – 2,8 (15 °С), 3,2 (25 °С). Г. характеризуется исключительной хим. инертностью.

Получение. Г. выделяют из прир. гелионосных горючих газов. Сухой газ, очищенный от CO_2, под давл. 2 МПа подается в систему теплообменников и сепараторов, где благодаря конденсации при – 28, – 41 и – 110 °С отделяется значит. часть углеводородов. Полученная парожидкостная смесь дросселируется до давл. 1,2 МПа и в результате отделения жидкой фазы парогазовая смесь обогащается Г. до содержания 3%. При послед. дросселировании до 1,0 МПа происходит дальнейшее обогащение – сначала до содержания 30–50% Г., затем при охлаждении кипящим при – 203 °С и 0,04 МПа азотом – до 90%. Сырой Г. (70–90% по объему Г.) очищают от водорода (4–5%) с помощью CuO при 650–800 К, а затем осушают в адсорберах силикагелем. Окончательная очистка достигается охлаждением сырого Г. кипящим под вакуумом N_2 и адсорбцией примесей на активном угле в адсорберах, также охлаждаемых жидким N_2. Производят Г. техн. чистоты (99,80% по объему Г.) и высокой чистоты (99,985%).

Определение. Качественно Г. обнаруживают с помощью эмиссионного спектрального анализа; осн. характеристич. линии 587,56 и 388,86 нм. Для количеств. определения пользуются методами, основанными на измерении физ. св-в (плотности, теплопроводности и др.), а также масс-спектрометрией и газовой хроматографией.

Применение. Газообразный Г. применяют: в кач-ве защитной среды при сварке, резке и плавке металлов (15% производимого Г.), при произ-ве твэлов (25%), при перекачивании ракетного топлива (35%), в произ-ве полупроводниковых материалов; для консервации пищ. продуктов; в кач-ве теплоносителя в высокотемпературных ядерных реакторах; для заполнения дирижаблей и аэростатов; в вакуумной технике в кач-ве рабочей среды при обнаружении течей гелиевым течеискателем; как компонент среды газовых лазеров; газ-носитель в хроматографии; термометрич. в-во в газовых эталонных термометрах в интервале т-р 1–80 К; компонент дыхат. смесей для глубоководного погружения. Жидкий Г.– хладагент в эксперим. физике, при получении сверхпроводящих материалов для вычислит. и измерит. техники, в сверхпроводящих магнитах и др. Жидкий ^{3}He – термометрич. в-во для измерений т-р ниже 1 К.

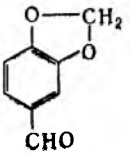
Мировое произ-во Г. ок. 54 млн. $м^3$ (1979). Осн. страны-производители – США, СССР, ЮАР.

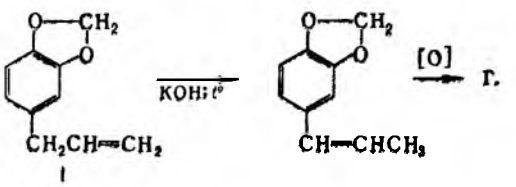
Хранится Г. под давл. 15 МПа в стальных баллонах емкостью 40 л, окрашенных в коричневый цвет; жидкий Г.– в дьюаровских сосудах емкостью 10 л с защитным экраном, охлаждаемым жидким N_2.

Г. открыт в 1868 Ж. Жансеном и Н. Локьером в спектре солнечной короны; впервые выделен в 1895 У. Рамзаем из минерала клевеита.

Лит. см при ст. *Благородные газы.* *В. Б. Соколов.*

ГЕЛИОТРОПИН (3,4-метилендиоксибензальдегид, пиперональ), мол. м. 150,13; бесцв. кристаллы с запахом цветов гелиотропа; т. пл. 36,5–37 °С, т. кип. 264 °С, 130 °С/10 мм рт. ст.; давление пара 372 Па; пороговая концентрация $2{,}73\cdot10^{-8}$ г/л; раств. в этаноле, не раств. в глицерине, р-римость в воде 0,2%, легко перегоняется с водяным паром. Содержится в стручках ванили, цветах гелиотропа и сирени, в нек-рых эфирных маслах. При продолжит. действии воды, света, воздуха разлагается. В пром-сти получают щелочной изомеризацией сафрола (ф-ла I) с послед. окислением хромовой смесью или озоном образовавшегося изосафрола:



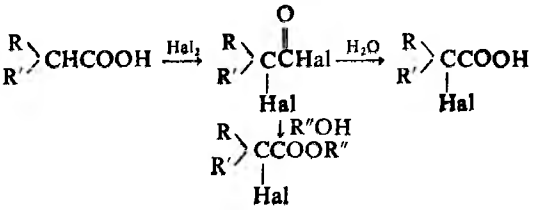


I

Г. и его ацетали – душистые в-ва в парфюмерии и пищ. пром-сти.

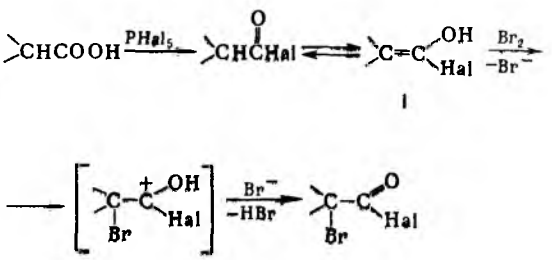
Для Г. т. всп. 131 °С, т. воспл. 144 °С, т. самовоспл. 427 °С, ниж. КПВ 92 г/$м^3$; $ЛД_{50}$ 2,7 г/кг (крысы, перорально), в организме превращ. в пиперониловую к-ту. *Л. А. Хейфиц.*

ГЕ́ЛЛЯ – ФО́ЛЬГАРДА – ЗЕЛИ́НСКОГО РЕА́КЦИЯ (р-ция Хелля – Фольхарда – Зелинского), получение α-галогензамещенных карбоновых к-т и их производных галогенированием к-т бромом (реже хлором) в присут. Р или его галогенидов:



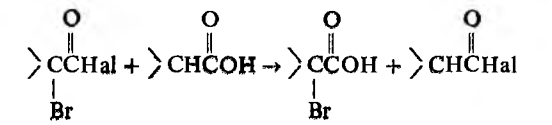
Обычно смесь карбоновой к-ты, Br_2 и красного Р или $PHal_3$ нагревают при 80–100 °С без р-рителя. При использовании Р в стехиометрич. кол-вах образуются бромангидриды α-бромкарбоновых к-т, к-рые (часто без предварит. очистки) обрабатывают водой или спиртами для получения

α-бромкарбоновых к-т или их эфиров. PBr_5, образующийся в результате взаимод. Р с Br_2, превращает к-ту в бромангидрид, к-рый галогенируется легче, чем своб. к-та [вероятно, промежуточно образуется α-галогененол (ф-ла I)]:



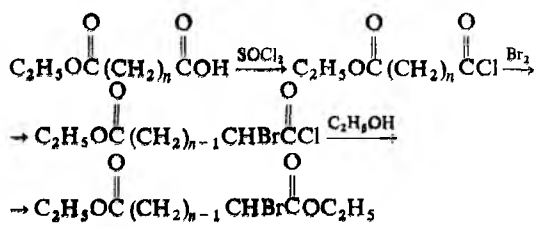
I

В случае применения лишь каталитич. кол-в Р образующийся галогенангидрид α-галогенкарбоновой к-ты взаимод. с непрореагировавшей исходной к-той, при этом регенерируется галогенангидрид незамещенной к-ты, к-рый далее снова подвергается галогенированию:



В результате α-галогенкарбоновую к-ту получают непосредственно (без обработки водой).

Часто для получения эфиров α-галогенкарбоновых к-т из исходной к-ты получают хлорангидрид действием $SOCl_2$, хлорангидрид галогенируют Br_2 или SO_2Cl_2 (иногда в присут. следов I_2); образующийся хлораигидрид α-галогенкарбоновой к-ты обрабатывают спиртом, напр.:



Выходы Г.-Ф.-З. р. достигают 80–90%. Из образующихся к-т или эфиров обычно снитезируют α-гидрокси-, α-амино- и α-меркаптокарбоновые к-ты.

Р-ция открыта К. М. Геллем в 1881 и усовершенствована Я. Фольгардом и Н. Д. Зелинским в 1887.

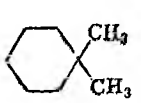
Лит.: Бюлер К., Пирсон Д., Органические синтезы, пер. с англ., ч. 1, М., 1973, с. 439–41.

Е. М. Рохлин.

ГЕЛЬМГО́ЛЬЦА ЭНЕ́РГИЯ, см. *Термодинамические потенциалы.*

ГЕЛЬ-ФИЛЬТРА́ЦИЯ, см. *Эксклюзионная хроматография.*

ГЕМ... (от лат. gemellus – двойной, парный), составная часть названий органических соединений с двумя заместителями у одного атома С (реже у др. элемента), напр. соединение формулы I – *гем*-диметилциклогексан.



I

ГЕМИЦЕЛЛЮЛО́ЗЫ, полисахариды, содержащиеся наряду с *целлюлозой* и *лигнином* в клеточной стенке растений. Большинство Г. отличается от целлюлозы лучшей р-римостью в р-рах щелочей и способностью легко гидролизоваться кипящими разб. минеральными к-тами. В растениях Г. служат опорным конструкционным материалом и, возможно, резервным питательным в-вом. Содержание Г. в древесине и др. растит. материалах – соломе, шелухе семян, кукурузных кочерыжках и т. п. составляет 13–43%. Извлекают Г. обычно щелочными р-рами непосредственно из растит. материалов или экстракцией диметилсульфоксидом из холоцеллюлозы (углеводного комплекса, остающегося после выделения из древесины лигнина). В последнем случае получается продукт, близкий по составу природному.

Макромолекулы Г. разветвлены и построены из пентоз (ксилозы, арабинозы) или гексоз (маннозы, галактозы, фруктозы); степень полимеризации 50–300; мол. масса значительно меньше, чем у целлюлозы. В древесине хвойных пород преобладают полисахариды, состоящие из гексоз (гексозаны, чаще глюко- и галактоглюкоманнаны), в лиственных – из пентоз (пентозаны, преим. ксилан). Г. лиственной древесины близки по составу Г. других растит. материалов.

В произ-вах, основанных на хим. переработке целлюлозы, Г. обычно наз. ту часть техн. целлюлозы, к-рая растворяется в 17%-ном водном р-ре NaOH при 20 °С. Фракция Г., выделяющаяся из щелочного р-ра при его подкислении, наз. β-целлюлозой (состоит из продуктов деструкции целлюлозы и небольших кол-в ксилана и маннана; средняя степень полимеризации не более 200), а оставшаяся водорастворимая часть – γ-целлюлозой (состоит гл. обр. из ксилана и маннана со степенью полимеризации не более 50).

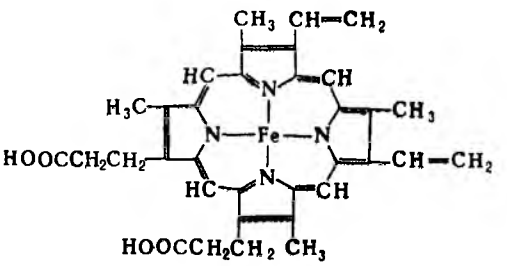
В гидролизной пром-сти из пентозансодержащего сырья производят ксилозу, ксилит, фурфурол и его производные, этанол, кормовые дрожжи и т. д. В лесохим. пром-сти при пиролизе древесины лиственных пород Г. служит источником получения метанола и уксусной к-ты. В бумажном произ-ве присутствие Г. в целлюлозе способствует набуханию и фибрилляции волокон и тем самым снижению энергозатрат и продолжительности размола древесины.

Лит.: Шарков В. И., Куйбина Н. И., Химия гемицеллюлоз, М., 1972.

А. Н. Кислицын.

ГЕМИЦИАНИ́НЫ, см. *Полиметиновые красители.*

ГЕМОГЛОБИН (от греч. hâima – кровь и лат. globus – шар), осн. белок дыхат. цикла, участвующий в переносе O_2 от органов дыхания к тканям, а в обратном направлении – CO_2. Содержится в эритроцитах крови почти всех позвоночных и гемолимфе большинства беспозвоночных животных. Г. позвоночных (мол. м. $6{,}4 \cdot 10^4$–$6{,}6 \cdot 10^4$) состоят из четырех попарно идентичных субъединиц (их обозначают греч. буквами; теми же буквами обозначают входящие в состав субъединиц полипептидные цепи, а также гены, кодирующие эти цепи). Каждая субъединица имеет белковую глобиновую часть, состоящую из 140–160 аминокислотных остатков, с к-рой нековалентно связан гем – ферропротопорфирин (см. ф-лу).



Ф-цию переноса O_2 у нек-рых видов беспозвоночных выполняют крупные гемсодержащие белки – эритрокруорины (мол. м. $0{,}4 \cdot 10^6$–$6{,}7 \cdot 10^6$), состоящие из 30–400 субъединиц, и хлоркруорины (мол. м. $3{,}4 \cdot 10^6$), состоящие из 190 субъединиц. Эти белки способны обратимо связывать одну молекулу O_2 на группу гема, т. е. на субъединицу. Переносчиком O_2 у др. видов беспозвоночных служат негемовые белки, состоящие из 8–10 субъединиц,— медьсодержащие гемоцианины (мол. м. $0{,}05 \cdot 10^7$–$1 \cdot 10^7$) и железосодержащие гемэритрины (мол. м. $1 \cdot 10^5$). Каждая субъединица таких белков содержит два атома металла (соотв. Cu^+ и Fe^{2+}), способных связать одну молекулу O_2.

Г. взрослого человека (HbA) имеет мол. м. $6{,}49 \cdot 10^4$ и принадлежит к числу наиб. изученных белков. Его форма в р-ре близка к эллипсоиду с осями 6,4, 5,5 и 5,0 нм; изо-

электрич. точка 6,9. Тетрамер HbA состоит из двух α- и двух β-субъединиц, их полипептидные цепи содержат соотв. 141 и 146 аминокислотных остатков. Известны первичная структура обеих цепей, а также пространств. структура оксигенированной, дезоксигенированной, ряда лигандированных, а также окисленной формы (содержит Fe^{3+}) HbA. Пространств. структура субъединиц (рис. 1) характеризуется наличием восьми α-спиральных участков, включающих около 80% аминокислотных остатков, и внутр. полости – гемового кармана. Фиксирование гема в субъединице осуществляется в результате гидрофобных взаимод. пиррольных и винильных групп гема с алифатич. и ароматич. боковыми радикалами аминокислот, выстилающими полость кармана, а также благодаря координационной связи (направлена перпендикулярно к плоскости кольца гема) Fe^{2+} с аксиальным лигандом – имидазольной группой гистидина (т. наз. проксимальный гистидин). При оксигенации молекула O_2 занимает шестое вакантное место в координационной сфере Fe^{2+}. Связывание происходит обратимо, без окисления железа, с образованием стабильного оксигенированного комплекса HbO_2. Одна молекула Г. способна присоединить 4 молекулы O_2 – по одной на группу гема.



Рис 1 Схема упаковки полипептидной цепи β-субъединицы гемоглобина. Точками обозначены положения α-С атомов аминокислотных остатков, *1* – гем, *2* – проксимальный остаток гистидина.

Субъединицы α и β прочно удерживаются в составе тетрамера Г. множественными ван-дер-ваальсовыми взаимод. и водородными связями; дезоксигенированная форма HbA стабилизирована кроме того неск. ионными связями внутри и между субъединицами. Тетрамер Г. – кооперативная структура, в к-рой существует взаимод. пространственно разобщенных между собой групп (т. наз. гем – гем взаимодействие). Это проявляется в облегчении присоединения к тетрамеру последующих молекул O_2 по мере протекания оксигенирования, что значительно увеличивает эффективность переноса O_2 при физиол. условиях по сравнению с мономерными Г. и *миоглобином* (белок, депонирующий O_2 в мышцах). Присоединение O_2 к молекуле Г. сопровождается значит. конформационными перестройками пространств. структуры субъединиц и тетрамера в целом.

Сродство Г. к O_2 является основным физ.-хим. показателем функциональных св-в Г.; его принято характеризовать зависимостью степени оксигенирования Г. от парциального давления кислорода p_{O_2} (кислородно-диссоциационная кривая, или КДК, рис. 2), а также величиной p_{O_2}, при к-рой достигается оксигенирование 50% Г. (p_{50}). Нормальная величина p_{50} HbA в крови при физиол. условиях [37 °С, парциальное давление CO_2 (p_{CO_2}) 40 мм рт. ст., pH 7,4] составляет 26–28 мм рт. ст. Сигмоидный характер КДК отражает кооперативный характер оксигенирования. При существующем у человека различии p_{O_2} артериальной и венозной крови (соотв. 90 ± 10 и 40 ± 2 мм рт. ст.) 1 л крови, насыщенной в легких кислородом (92–98% Г. находится в форме HbO_2), отдает в тканях ок. 45 мл O_2, при этом содержание HbO_2 в венозной крови составляет 70–75%.

Из клеток тканей CO_2 диффундирует через плазму крови в эритроциты, где гидратируется в р-ции, катализируемой ферментом карбоангидразой:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3^- + H^+ \quad (1)$$

Гидрокарбонат-ионы в эритроцитах замещаются далее на ионы Cl^- из плазмы, сами переходят в плазму и переносятся ею к легким. Определенная часть CO_2 связывается в эритроцитах с N-концевыми α-аминогруппами Г. с образованием остатка карбаминовой к-ты, уменьшая сродство Г. к O_2. Увеличение p_{CO_2}, т-ры, ионной силы р-ра и уменьшение pH снижают сродство Г. к O_2. Важнейший внутриэритроцитарный регулятор сродства – анионы 2,3-дифосфоглицериновой к-ты. Увеличение их концентрации также уменьшает сродство Г. к O_2. Снижение сродства при уменьшении pH в интервале 9–6 наз. щелочным эффектом Бора, к-рый обусловлен существованием равновесия:

$$HbO_2 + H^+ \rightleftarrows HHb^+ + O_2 \quad (2)$$

Этот эффект вносит значит. вклад в поддержание постоянного значения pH крови и освобождение O_2 в тканях соотв. уровню обмена в-в [увеличение концентрации CO_2 сдвигает равновесие р-ций (1) и (2) вправо]. В легких, где p_{CO_2} составляет 40 мм рт. ст., процессы, описываемые р-циями (1) и (2), идут в обратном направлении, в результате чего CO_2, находящийся в растворенном и связанном с Г. состоянии, освобождается, Г. оксигенируется и дыхат. цикл завершается.

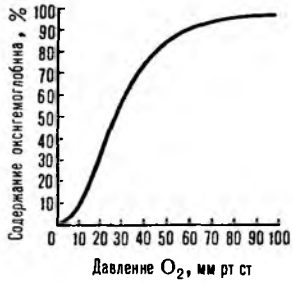


Рис 2. Зависимость содержания оксигемоглобина от парциального давления O_2

У человека на разных этапах развития организма обнаружено несколько Г., различающихся составляющими их субъединицами. На ранних стадиях эмбрионального развития у зародыша обнаруживаются Г. строения $\xi_2\varepsilon_2$, $\alpha_2\varepsilon_2$, $\xi_2\gamma_2$. На более поздних стадиях появляется и доминирует к моменту рождения HbF ($\alpha_2\gamma_2$; т. наз. фетальный Г.). Св-ва эмбриональных Г. обеспечивают выполнение кислородтранспортной ф-ции в специфич. условиях внутриутробной жизни. В эритроцитах взрослого человека содержится в норме 95–97% HbA ($\alpha_2\beta_2$), начинающего преобладать через 2–3 месяца после рождения, и 2–3% HbA_2 ($\alpha_2\delta_2$).

Первичные структуры α-, β-, γ-, δ-, ε- и ξ-полипептидных цепей Г. человека, а также мн. др. глобиновых цепей разл. происхождения известны. Гены, кодирующие α-глобиновые цепи Г. человека, сцеплены и расположены в последовательности ξ2 – ξ1 – α2 – α1 на хромосоме 16 (цифры – номера дуплицированных генов); группа генов, кодирующих др. полипептидные цепи, также непосредственно примыкающие один к другому (ε – γ2 – γ1 – δ – β), локализована на хромосоме 11. Первичная структура α- и не α-глобиновых генов человека известна. Для каждого из них установлено наличие двух интронов (отрезков ДНК, прерывающих кодирующие участки, – экзоны) и больших некодирующих участков, находящихся на флангах генов. Биосинтез гема, α- и β-глобиновых цепей, а также сборка тетрамерных молекул HbA осуществляется в клетках эритроцитарного ряда и практически завершается к моменту выхода зрелых эритроцитов (их продолжительность жизни у человека составляет 120–130 дней) из костного мозга в кровяное русло.

Точковые мутации в экзонах глобиновых генов могут вести к появлению мутантных Г. с единичной аминокислотной заменой. Это м. б. причиной молекулярных болезней – наследств. гемоглобинопатий. Наиб. известный пример мутантного Г. – HbS, в к-ром шестой от N-конца β-глобиновой цепи остаток глутаминовой к-ты заменен на остаток валина. Такой Г. содержится в эритроцитах больных серповидноклеточной анемией. Точечная мутация, делеция (выпадение участка ДНК) или другой дефект глобинового гена,

локализованный вне экзонов, может уменьшить продукцию глобиновых цепей в эритроцитах, нарушить сбалансированный биосинтез α- и β-цепей и привести к др. распространенной разновидности гемоглобинопатий – талассемии.

Лит. Уайт А., Хендлер Ф., Смит Э, Основы биохимии, пер с англ, т. 3, М, 1981, с. 1218–66, Bunn H F, Forget B. G, Ranney H M, Hemoglobinopathies, Phil.–L.–Toronto, 1977, Human hemoglobins and hemoglobinopathies, «Texas Reports on Biology and Medicine», 1980–1981, v 40, Atlas of molecular structures in biology, ed by D C Philips, F M Richards, v 2, Haemoglobin and myoglobin, ed. by G Fermi and M F. Perutz, Oxf., 1981, Methods in enzymology, v. 76–Hemoglobins, N.Y.–L.–[a. o.], 1981. *В А Спивак*

ГЕМОЦИАНИ́НЫ, см. *Гемоглобин.*

ГЕН (от греч. génos – род, происхождение), участок молекулы ДНК (в нек-рых случаях РНК), в к-ром закодирована информация о биосинтезе одной полипептидной цепи с *определенной аминокислотной последовательностью.* Г.–единица наследств. материала, обеспечивающая формирование к.-л. признака организма и его передачу в ряду поколений. Контролируют все клеточные процессы на молекулярном уровне, обеспечивая биосинтез белков, в первую очередь ферментов. Если белок состоит из более чем одной полипептидиой цепи, синтез каждой из них контролируется самостоятельным Г.

Для Г. характерна определенная последовательность нуклеотидов, образующих набор триплетов (см. *Генетический код*). Последние определяют порядок расположения аминокислот в молекуле белка. Сам Г. не принимает непосредств. участия в его синтезе. ДНК служит лишь матрицей для построения (транскрибирования) молекулы матричной, или информационной, РНК (соотв. мРНК, или иРНК), в к-рую передается код Г. (см. *Транскрипция*). В рибосомах осуществляется «перевод» кода мРНК в аминокислотную последовательность синтезируемого на них белка (*трансляция*). Благодаря биол. действию синтезируемых белков осуществляется экспрессия Г., т.е. развитие определяемого им признака.

Между Г. и признаком организма не существует простого соотношения. Все сложные признаки (напр., способность слышать) контролируются многими Г. Вместе с тем один Г. способен оказывать влияние на развитие сразу неск. признаков.

Г. может существовать в неск. формах (аллелях), определяющих разл. варианты контролируемого им признака, напр. цвет глаз. Аллели обусловливают явление доминирования, когда качеств. выражение признака у потомства соответствует аллельной форме только одного из родителей. Такая аллель отражает доминантное состояние Г. Альтернативная форма, проявление к-рой подавляется в потомстве, наз. рецессивной.

Разные аллели одного и того же Г. возникают благодаря *мутациям* – наследуемым изменениям в структуре исходного Г. В норме Г. чрезвычайно стабилен и при удвоении хромосом во время репликации ДНК воспроизводится совершенно точно; вероятность ошибки не превышает 10^{-8}. Мутации происходят редко и обычно влекут за собой неблагоприятные последствия для организма, т. к. нарушается его способность синтезировать нормальный белок. Однако в целом это явление играет положит. роль: накопление редких полезных мутаций создает основу генетич. изменчивости, необходимой для эволюции.

Г., контролирующие разные признаки, иногда передаются потомству независимо друг от друга. Это происходит в том случае, если они находятся в разных хромосомах. Когда Г. находятся в одной хромосоме, они обычно передаются потомству вместе (т. наз. сцепление Г.). Это правило может нарушаться из-за кроссинговера (см. *Рекомбинация генетическая*), когда при образовании половых клеток отцовские и материнские хромосомы разрываются и образовавшиеся концы соединяются крест-накрест. После рекомбинации Г., первоначально находившиеся в одной хромосоме, оказываются в разных. Существование кроссинговера между гомологичными хромосомами позволяет определять относительное расположение Г. на хромосоме, т.е. составлять генные карты; чем дальше друг от друга в цепи ДНК отстоят к.-н. два Г., тем чаще между ними происходит кроссинговер. Последний возможен не только между хромосомами, но и внутри одного Г. Это явление используется для изучения внутригенной топографии.

Г. функционирует в клетке в составе генной регуляторной системы. В зависимости от выполняемой ф-ции различают структурные Г., кодирующие б. ч. белков клетки, и регуляторные, ответственные за синтез белков-регуляторов, контролирующих активность структурных Г. Механизм генетич. контроля синтеза белка окончательно не выяснен. Предполагают, что у бактерий значит. часть Г. объединена в группы, контролирующие отдельные метаболич. пути (серии взаимосвязанных обменных р-ций) и образующие единые функциональные блоки.

Не все Г. хромосомы функционируют одновременно. Существуют механизмы, «включающие» или «выключающие» Г. в соответствии с потребностями клетки, к-рые контролируются особыми соед.–репрессорами и индукторами. Их способность одновременно регулировать синтез неск. белков связывают с тем, что соответствующие Г. примыкают друг к другу.

У эукариот кроме ядерных Г., локализованных в хромосомах, существуют внехромосомные Г., находящиеся в некоторых клеточных органеллах, напр. в митохондриях и пластидах. Эти Г. несут информацию для синтеза важных ферментов, ответственных за энергетич. обмен клетки.

У бактерий Г. содержатся в одной хромосоме и автономных генетич. элементах – *плазмидах* и эписомах, представляющих собой замкнутые кольцевые молекулы ДНК. В отличие от плазмид, эписомы могут встраиваться в хромосомы и покидать их. Размер плазмид необычайно широко варьирует. Нек-рые из них содержат 1–3 Г., тогда как размеры других составляют 10–20% от величины хромосомы и содержат сотни Г. В плазмидах расположены Г., обеспечивающие устойчивость бактерий к антибиотикам.

Бактериальные Г. состоят в среднем из 900–1500 нуклеотидов, расположенных линейно. Мол. масса среднего по размеру Г. для разл. микроорганизмов колеблется в пределах от $0{,}5 \cdot 10^6$ до $1 \cdot 10^6$.

Г. эукариот принципиально отличаются от бактериальных. Внутри них последовательности нуклеотидов ДНК, несущие информацию для синтеза белка, не непрерывны, а разделены в одном или неск. местах участками, не кодирующими последовательность аминокислот. Такой прерывистый Г. транскрибируется весь подряд, а из образовавшейся РНК удаляются некодирующие участки. Области, соответствующие кодирующей части Г., сшиваются с образованием мРНК (т. наз. сплайсинг).

Термин «Г.» впервые предложил В. Иогансен в 1909 для обозначения дискретных наследств. факторов, открытых Г. Менделем в 1865. Значит. прогресс в изучении тонкой структуры и закономерностей функционирования Г. связан с развитием методов *генетической инженерии*, позволяющих выделять индивидуальные Г. и получать их в препаративных кол-вах. Разработка способов расшифровки первичной структуры РНК, а позднее и ДНК, а также познание осн. механизмов биосинтеза нуклеиновых к-т в клетке открыли возможность искусств. синтеза Г. В 1967 А. Корнберг впервые осуществил ферментативный синтез биологически активной ДНК фага X174, содержащей 5 Г. В том же году Х. Корана завершил полный хим. синтез двухцепочечного полинуклеотида (в одной цепи 199 нуклеотидов), соответствующего бактериальному Г., к-рый кодирует тирозиновую транспортную РНК. Однако применение хим. методов для синтеза Г. эукариот затруднено, в частности из-за очень большого их размера. Для этих целей более перспективно совместное использование хим. и ферментативных методов.

Лит Уотсон Д Д, Молекулярная биология гена, пер с англ, М, 1978 *П Л Иванов*

ГЕНЕРА́ТОРНЫЕ ГА́ЗЫ, см. *Газификация твердых топлив.*

ГЕНЕТИ́ЧЕСКАЯ ИНЖЕНЕ́РИЯ (генная инженерия), создание с помощью биохим. и (или) хим. синтеза генетич. структур, способных размиожаться и действовать в клетке-хозяине, изменять ее генетич. программу и синтезировать требуемые продукты, обычно белки. Возникла в 1972, когда была получена первая такая структура. Будучи новым этапом развития молекулярной генетики, Г. и. использует достижения микробиологии, биохимии, биоорг. химии и молекулярной биологии.

Представление о том, что носителем генетич. информации является ДНК, возникло еще в 1944. Было известно также, что ген представляет собой отрезок ДНК, кодирующий определенный белок, и что передача наследств. информации между поколениями происходит посредством удвоения молекул ДНК. Но любым манипуляциям препятствовала огромная молекулярная масса ДНК, составляющая миллионы и миллиарды на клетку, и невозможность получать химически однородные небольшие ее фрагменты. Положение изменилось, когда удалось обнаружить и выделить два рода ферментов: 1) рестриктирующие эндонуклеазы (рестриктазы) – они рассекают молекулы ДНК в пределах строго определенных нуклеотидных последовательностей; их описано ок. 400, наиб. употребительны рестриктазы Eco RI, Hind III, Bam H1, Pst I, Sal I и др. 2) ДНК-лигазы (прежде всего фермент кишечной палочки, индуцируемый бактериофагом T4), к-рые сшивают двухцепочечные фрагменты ДНК, восстанавливая межнуклеотидные связи в местах единичных разрывов. С помощью этих ферментов получают удобные для генетич. операций фрагменты ДНК и соединяют их в единое целое. Для такого объединения безразлично происхождение ДНК (химически у всех существ она одинакова), между тем в природе объединению генетич. информации неродственных существ препятствуют разл. межвидовые барьеры.

Конечный продукт генетич. манипуляций (рекомбинантные молекулы ДНК) состоит из двух компонентов: *изучаемого полинуклеотидного фрагмента* (обычно структурного гена) и вектора. В последовательности нуклеотидов гена закодирована последовательность аминокислот белка. Ген м. б. выделен из прир. источника с помощью рестриктаз, получен спец. методом посредством фермента обратной транскриптазы или же синтезирован химически. Однако структурные гены как таковые лишены регуляторных генетич. элементов и сами по себе не могут функционировать в клетке-хозяине, т. е. умножаться в числе и обеспечивать синтез белка. Функциональный компонент рекомбинантной ДНК – вектор, т. е. специально сконструированная молекула, содержащая регуляторные участки, а именно: начало репликации ДНК, генетич. маркеры, необходимые для селекции, и др. элементы, нужные для сложного процесса реализации генетич. информации. Большинство векторов получено на основе плазмид (небольших кольцевых молекул ДНК бактерий), фагов лямбда и M13, вирусов SV40 и полиомы (для животных клеток), плазмиды Ti из Agrobacterium tumefaciens (для клеток растений), двухмикронной плазмиды пекарских дрожжей. Самый распространенный бактериальный вектор – плазмида pBH 322 (мол. м. $2{,}6 \cdot 10^6$, маркеры – резистентность к антибиотикам ампициллину и тетрациклину, единичные места расщепления для рестриктаз Eco RI, Bam H1, Hind III, Pst I, Sal I). Структурный ген, вырезанный из к.-л. ДНК с помощью определенной рестриктазы или комбинации рестриктаз, соединяют действием лигазы с выбранным вектором и получают кольцевидную рекомбинантную молекулу ДНК. Ее вводят в клетку-хозяина: это бактерии (кишечная, сенная палочка и др.), дрожжевые, животные или растит. клетки. Затем проводят селекцию – отбор клеток, содержащих рекомбинантные ДНК, и получают клон, т. е. клетки, однородные по своим генетич. и иным характеристикам. Размножением такого клона можно получить нужное кол-во однородного генетич. материала и, при желании, конечного продукта – белка.

Г. и. стала основой развития молекулярной генетики. Благодаря возможности клонирования чужеродных генов в бактериях, животных и растит. клетках (выделены клоны мн. генов: рибосомной РНК, гистонов, интерферона и гормонов человека и животных и т. п.), Г. и. имеет прикладное значение. Она составляет, наряду с клеточной инженерией, основу совр. биотехнологии. С помощью методов Г. и. получены мн. новые, иногда неожиданные данные, открыто, напр., мозаичное строение генов у высших организмов, изучены транспозоны бактерий и мобильные диспергированные элементы высших организмов, открыты онкогены и т. п. (см. *Мигрирующие генетические элементы*).

Лит.: Генетическая инженерия, под ред. А. А. Баева, ч. 1–2, М., 1979–80 (Итоги науки и техники. Сер. Молекулярная биология, т. 12); «Ж. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева», 1984, т. 29, № 2; Маниатис Т., Фрич Э., Сэмбрук Дж., Методы генетической инженерии. Молекулярное клонирование, пер. с англ., М., 1984. *А. А. Баев.*

ГЕНЕТИ́ЧЕСКИЙ КОД, система «записи» наследств. информации в виде последовательности нуклеотидов в молекулах нуклеиновых к-т. Реализация Г. к. в клетке происходит в два этапа: 1) синтез молекулы матричной, или информационной, РНК (соотв. мРНК, или иРНК) на соответствующем участке ДНК; при этом последовательность нуклеотидов ДНК «переписывается» в нуклеотидную последовательность мРНК (см. *Транскрипция*); 2) синтез белка, при к-ром последовательность нуклеотидов мРНК переводится в соответствующую последовательность аминокислот (см. *Трансляция*).

Впервые идея о существовании Г. к. сформулирована А. Дауном и Г. Гамовым в 1952–54, к-рые показали, что последовательность нуклеотидов, однозначно определяющая синтез той или иной аминокислоты, должна содержать не менее трех звеньев. Позднее было доказано, что такая последовательность состоит из трех нуклеотидов, названных кодоном, или триплетом. Т. к. молекулы нуклеиновых к-т, на к-рых происходит синтез мРНК или белка, состоят из остатков только четырех разных нуклеотидов, кодонов, отличающихся между собой, м. б. всего 64.

Все синтезируемые в процессе трансляции белки построены из остатков 20 аминокислот (т. наз. кодируемых). Какой именно кодон ответствен за включение той или иной аминокислоты, можно определить по таблице, в к-рой буквы А, Г, У, Ц обозначают основания, входящие в нуклеотиды (соотв. аденин, гуанин, урацил, цитозин): в вертикальном ряду слева – в первый нуклеотид кодона, в горизонтальном ряду сверху – во второй, в вертикальном ряду справа – в третий. Трехбуквенные сочетания, напр. фен, сер, лей, – сокращенные назв. аминокислот. Прочерки в таблице означают, что три кодона – УАА, УАГ и УГА в нормальных условиях не кодируют к.-л. аминокислоты. Такие кодоны наз. «бессмысленными», или нонсенс-кодонами. Они являются «сигналами» остановки синтеза полипептидной цепи.

В таблице представлены не все аминокислоты, встречающиеся в белках. В ней нет гидроксипролина и гидроксилизина, содержащихся в коллагене; фосфосерина – компонента всех фосфопротеидов; иодпроизводных тирозина, содержащихся в тиреоглобулине; цистина, к-рый часто встречается в белках, и нек-рых др. аминокислот. Все они – производные др. аминокислот, к-рые кодируются мРНК. Они образуются в результате *модификации белков*, происходящей после трансляции.

Г. к. специфичен: это означает, что каждый кодон кодирует только одну аминокислоту. Лишь два кодона, кодирующие валин (ГУГ) и метионин (АУГ), способны выполнять дополнит. ф-ции. Если они находятся в начале считываемой области мРНК, к ним присоединяется транспортная РНК (тРНК), несущая формилметионин, к-рый всегда находится в начале строящейся полипептидной цепи, а по завершении синтеза отщепляется целиком или отщепляет формильный остаток, превращаясь в остаток метионина. Т. обр., кодоны ГУГ и АУГ – инициаторы синтеза полипептидной цепи. Если же они не стоят первыми, то не отличаются по ф-циям от др. кодонов.

ТАБЛИЦА ГЕНЕТИЧЕСКОГО КОДА

	У	Ц	А	Г	
У	Фен	Сер	Тир	Цис	У
	Фен	Сер	Тир	Цис	Ц
	Лей	Сер	—	—	А
	Лей	Сер	—	Трп	Г
Ц	Лей	Про	Гис	Арг	У
	Лей	Про	Гис	Арг	Ц
	Лей	Про	Глн	Арг	А
	Лей	Про	Глн	Арг	Г
А	Иле	Тре	Асп	Сер	У
	Иле	Тре	Асп	Сер	Ц
	Иле	Тре	Лиз	Арг	А
	Мет	Тре	Лиз	Арг	Г
Г	Вал	Ала	Асп	Гли	У
	Вал	Ала	Асп	Гли	Ц
	Вал	Ала	Глу	Глн	А
	Вал	Ала	Глу	Гли	Г

Г. к. называют **вырожденным**, поскольку 61 кодон кодирует всего 20 аминокислот. Поэтому почти каждой аминокислоте соответствует более чем один кодон. Вырожденность Г. к. неравномерна: для аргинина, серина и лейцина она шестикратна (т. е. для каждой из этих аминокислот имеется по шесть кодонов), тогда как для мн. др. аминокислот (тирозина, гистидина, фенилаланина и др.) лишь двукратна. Две аминокислоты (метионин и триптофан) представлены единств. кодонами. Кодоны-синонимы почти всегда отличаются друг от друга по последнему из трех нуклеотидов, тогда как первые два совпадают. Т. обр., код аминокислоты определяется в осн. первыми двумя «буквами». Вырожденность Г. к. имеет важное значение для повышения устойчивости генетич. информации.

С механизмами трансляции связана еще одна особенность Г. к.: он **неперекрывающийся**. Кодоны транслируются всегда целиком; для кодирования невозможно использование элементов одного из них в сочетании с элементами соседнего. «Рамкой», ограничивающей транслируемый кодон и перемещающейся скачком сразу на три нуклеотида, служит антикодон тРНК, к-рый представляет собой триплет нуклеотидов, комплементарный одиому из кодонов и обусловливающий специфичность к нему. Т. обр., наблюдается линейное соответствие между последовательностью кодирующих триплетов и расположением остатков амииокислот в синтезируемом полипептиде, т. е. код имеет линейный непрерывающийся порядок считывания.

Важнейшее св-во Г. к. – его **однонаправленность**. Кодоны иинформативны только в том случае, если они считываются в одном направлении – от первого иуклеотида к последующим.

Г. к. **универсален** для всех живых существ. Возможны только небольшие видовые изменения, возникшие, вероятно, при эволюции и дифференцировке клеток. Большинство из них связано с вырожденностью кода и проявляется в преимуществ. использовании разных кодонов одной и той же аминокислоты и в различиях в структуре соответствующих тРНК в разных организмах или в разных тканях одиого организма.

Представления об общих принципах и осн. св-вах Г. к. были разработаны Ф. Криком в 1957–65. Благодаря работам Х. Кораны, Х. Маттеи, М. Ниренберга и С. Очоа к 1966 был расшифрован нуклеотидный состав всех кодонов.

Лит.: Ичас М., Биологический код, пер. с англ., М., 1971. *П. Л. Иванов.*

ГЕНОМ, совокупность генов, локализованных в гаплоидном наборе хромосом данного организма. Половые клетки (т. наз. гаплоидные) содержат один Г., соматич. клетки высших организмов (т. наз. диплоидные) – два: один Г. отцовский, другой – материнский.

Г. человека состоит из 23 хромосом и содержит примерно $3 \cdot 10^9$ нуклеотидных пар. Г. бактерий представлен единств. кольцевой хромосомой, связанной с клеточной мембраной. Строение ее намного проще, чем у высших организмов. Так, ДНК генома кишечной палочки состоит из $3{,}8 \cdot 10^6$ нуклеотидных пар. Г. наиб. примитивных вирусов состоит из молекулы ДНК или (в нек-рых случаях) РНК, имеющих линейную или кольцевую форму. У более сложных вирусов обнаруживаются черты структурной организации, характерные для хромосом высших организмов.

Бактериальный Г. содержит в осн. неповторяющиеся гены; лишь немногие гены, напр. кодирующие рибосомальные РНК, присутствуют в бактериальном Г. в виде неск. копий. В Г. высших организмов по степени повторяемости выделяют три осн. типа нуклеотидных последовательностей: высокоповторяющиеся (до 10^6 копий), умеренно повторяющиеся (10^2–10^5 копий) и уникальные. Последние м. б. представлены одной или неск. копиями. В эту фракцию входит подавляющее число генов, кодирующих белки. Повторяющиеся последовательности обычно составляют в зависимости от вида организма 10–70% всего Г. Их, как правило, меньше у низкоорганизованных организмов и больше у высших. Выяснены ф-ции лишь очень малой части всех повторов. Особую фракцию Г. составляют *мигрирующие генетические элементы*.

Лит.: Хесин Р. Б., Непостоянство генома, М., 1984. *П. Л. Иванов.*

ГЕНРИ ЗАКОН: растворимость газа при заданной т-ре пропорциональна его давлению над р-ром. В такой формулировке закон был установлен У. Генри в 1802. Совр. формулировка: при постоянной т-ре парциальное давление p_i растворенного в-ва над его предельно разб. р-ром пропорционально мольной доле этого в-ва N_i, т. е. $p_i = K_i N_i$, где K_i – **постоянная Генри** для в-ва i.

Г. з. – осн. закон, определяющий термодинамич. св-ва предельно разб. р-ров иеэлектролитов. Так, если для идеального разб. бинарного р-ра выполняется Г. з., то из *Гиббса – Дюгема уравнения* и общих законов термодинамич. равновесия следует, что парциальное давление пара р-рителя над таким р-ром при постоянной т-ре пропорциональио мольной доле р-рителя (см. *Рауля законы*), а понижение т-ры замерзания р-ра (если его компоненты ие образуют твердых р-ров) пропорционально мольной доле растворенного в-ва и не зависит от его хим. природы. В области выполнения Г. з. или, иначе говоря, в идеальном разб. р-ре термодинамич. активности растворенных в-в пропорциоиальны их мольным долям (при любом способе выбора стандартных состояний). При выборе в кач-ве стандартного состояния для растворенного в-ва гипотетич. состояиия при $N_i = 1$, в к-ром в-во обладало бы св-вами, соответствующими предельно разб. р-ру в даином р-рителе, его активиость стаиовится равной мольной доле, а коэф. активности – единице. Благодаря этому при записи условий хим. равновесия в разб. р-рах неэлектролитов можно опускать коэф. активности и использовать *действующих масс закон* в его наиб. простой форме.

Постоянную K_i можно рассматривать как константу равновесия перехода в-ва i из р-ра в газ. Она связана с изменением энергии Гиббса при сольватации ΔG_i^s соотношением: $\Delta G_i^s = RT \ln K_i$, где T – т-ра, R – газовая постояиная. Величина K_i и давление p_i^0 пара над чистой жидкостью i связаны соотношением: $K_i = p_i^0/\gamma_i^*$, где γ_i^* – коэф. активности в-ва i в его предельно разб. р-ре, определенный по отношению к чистой жидкости i как стандартному состоянию этого в-ва. В идеальиом р-ре $\gamma_i^* = 1$ и $K_i = p_i^0$.

Для высоких давлеиий формулировка Г. з. требует уточнения. В этих случаях необходимо для определения р-римости газа учитывать отклонение поведения газовой фазы от поведения идеального газа, что достигается заменой p_i летучестью f_i. Кроме того, существенна зависимость K_i от общего давления p, определяемая соотношением:

$$\left(\frac{\partial \ln K_i}{\partial p}\right)_T = \frac{\bar{V}_{io}}{RT},$$

где $\overline{V}_{i0}$ – парциальный мольный объем растворенного в-ва в предельно разб. р-ре. Учет этих двух факторов приводит к ур-нию:

$$f_i(T, p, N_i) = K_i(p_i^0, T) N_i \exp\left[\int_{p_i 0}^{p} \overline{V}_{i0}\, dp/RT\right],$$

где p_i^0 – давление пара р-рителя при данной т-ре. Если $\overline{V}_{i0}$ можно считать не зависящим от давления, а p_i^0 невелико, по сравнению с p, ур-ние принимает вид (ур-ние Кричевского – Казарновского, 1935):

$$f_i(T, p, N_i) = K_i(p_i^0, T) N_i \exp(\overline{V}_{i0} p/RT)$$

Анализ этого ур-ния показывает, что на кривой зависимости р-римости газа от давления имеется максимум. В точке максимума парциальные мольные объемы в-ва i в обеих фазах (жидкой и паровой) равны.

Для учета отклонений от поведения идеального разб. р-ра при расчете р-римости газов в ур-ния, выражающие Г. з., в качестве множителя при мольной доле N_i вводят соответствующий коэф. активности.

Лит.: Кричевский И. Р., Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, 2 изд., М.–Л., 1952; Карапетьянц М. Х., Химическая термодинамика, 3 изд., М., 1975, с. 249–51, 272–80. *В. А. Михайлов.*

ГЕОМЕТРИ́ЧЕСКИЕ ИЗОМЕ́РЫ, см. *Изомерия.*

ГЕОХИМИ́ЧЕСКИЕ КЛАССИФИКА́ЦИИ ЭЛЕМЕ́НТОВ, основаны на особенностях миграции хим. элементов в земной коре и Земле в целом. При классификации обычно учитывается положение элементов в периодич. системе, строение их атомов.

Наиб. распространение получила классификация, предложенная В. М. Гольдшмидтом, к-рый по величине атомных объемов и др. параметрам выделил четыре группы элементов: 1) атмофильные – H, N и инертные газы; 2) литофильные, к-рые характерны для горных пород земной коры, – O, Si, Al, Ca, Mg, Na, K, Cl и др.; 3) халькофильные, имеющие высокое сродство к S и встречающиеся в рудных жилах, – Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Pb, As, Sb и др.; 4) сидерофильные, преобладающие, вероятно, в земном ядре, – Fe, Co, Ni, Mo, платиновые (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

В. И. Вернадский классифицировал элементы по способности образовывать хим. соединения, концентрироваться, участвовать в циклич. процессах, по радиоактивности. Он выделил шесть групп: 1) благородные газы – He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn; 2) благородные металлы – Au и платиновые; 3) циклич. элементы – H, B, C, O, N, F, Na, Mg, Al и др.; 4) рассеянные – Li, Sc, Ga, Br, Rb и др.; 5) сильно радиоактивные – Po, Ra и др.; 6) элементы редких земель – Y, La и лантаноиды.

А. Е. Ферсман и А. Н. Заварицкий выделили ассоциации элементов – поля периодич. системы – в зависимости от поведения элементов в магматических и гидротермальных процессах. А. Е. Ферсман различал элементы магм: кислых (H, He, Li, Be, B, O, F, Al, Si, K, Rb, Y, Mo, W, РЗЭ и др.), средних (Na, C, Ca, Mn, Sr и др.), ультраосновных (Mg, V, Cr, Fe, Co, Ni, Pt и др.) и элементы сульфидных месторождений (S, As, Se, Te, Sb, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Pb и др.). А. Н. Заварицкий разделил таблицу Д. И. Менделеева на 10 блоков: 1) благородные газы (от He до Rn); 2) элементы горных пород – Na, Mg, Al, Si, K, Ca и др.; 3) магматич. эманаций – B, F, P, Cl, S и др.; 4) элементы группы железа – Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и др.; 5) редкие элементы – Sc, РЗЭ, Nb, Ta и др.; 6) радиоактивные элементы – Ra, Th, U и др.; 7) металлические рудные элементы – Cu, Zn, Sn, Hg, Ag и др.; 8) металлоидные и металлогенные элементы – As, Sb, Bi, Se и др.; 9) платиновые элементы; 10) тяжелые галогены – Br и I.

При классификации хим. элементов по условиям их миграции в биосфере учитываются их ионное состояние (катионогенные и анионогенные), интенсивность и контрастность миграции, способность концентрироваться на геохим. барьерах. Каждая группа элементов характерна для определенных систем биосферы. Обычно элементы разделяют на воздушные и водные мигранты. Для первых характерно газообразное состояние (хотя они мигрируют и с водными р-рами). Вторые мигрируют преим. в р-рах в виде ионов, молекул и коллоидных частиц.

Лит.: Сауков А. А., Геохимия, М., 1975; Краткий справочник по геохимии, 2 изд., М., 1977. *А. И. Перельман.*

ГЕОХИМИ́ЧЕСКИЕ МЕ́ТОДЫ ПОИ́СКОВ ПОЛЕ́ЗНЫХ ИСКОПАЕ́МЫХ, основаны на изучении закономерностей пространств. распределения хим. элементов или их природных соед. в литосфере, гидросфере, атмосфере и живом в-ве.

В природе элементы обычно рассеяны и распределены неоднородно. В отдельных участках – т. наз. аномальных зонах, или аномалиях, – их содержание значительно превышает среднее (фоновое).

Рудные тела – участки с наиб. содержанием полезных компонентов – как правило окружены ореолами аномальных концентраций рудных и сопутствующих им элементов, к-рые образуются одновременно с рудными телами (первичные геохим. ореолы рассеяния). При разрушении месторождений в результате миграции элементов формируются вторичные геохим. ореолы. Ореолы значительно превышают размеры рудных тел и нередко расположены ближе к пов-сти, что облегчает их обнаружение. Количеств. анализ ореолов рассеяния позволяет охарактеризовать рудные тела и в ряде случаев оценить запасы полезных ископаемых.

В геохим. методах поисков (Г. м. п.) оценивают концентрации ряда характерных для данного месторождения элементов-индикаторов, аномальные концентрации к-рых могут незначительно отличаться от геохим. фона. При этом используют высокочувствит. методы анализа, позволяющие определять одновременно неск. элементов, в первую очередь эмиссионный спектральный анализ, а также атомно-абсорбционный, гамма-спектральный, рентгеноспектральный и др. Их экспрессность и низкая себестоимость обеспечивают высокую эффективность Г. м. п. По результатам анализа составляются геохим. карты и графики содержаний элементов-индикаторов, к-рые интерпретируются с учетом геол., геофиз. и др. данных. При этом большое значение имеет создание автоматизир. информационных поисковых систем (АИПС) с пакетами спец. программ для сбора, хранения, обработки и картографирования информации на базе ЭВМ.

Наиб. полно разработаны *литохим. методы поиска*, основанные на изучении распределения хим. элементов в коренных породах и продуктах их выветривания.

Гидрохим. методы поиска основаны на постулате о пренебрежимо малых содержаниях рудных элементов в атм. осадках; в таком случае наличие элементов в речных, грунтовых и подземных водах можно считать результатом извлечения их из горных пород. Гидрохим. ореолы, связанные с рудными телами, выявляют путем анализа проб воды после их высыхания либо после выделения из них элементов-индикаторов соосаждением или экстракцией. Иногда показателями оруденения могут служить низкие значения pH и высокое содержание ионов SO_4^{2-} (*сульфидные месторождения*), *резкое изменение окислит.-восстановит. потенциала* (нек-рые типы урановых месторождений) и т. д.

Атмохим. методах анализируют пробы воздуха, в т. ч. почвенного. Эти методы применялись сначала только для поисков нефти и газа, но потом стали использоваться и для выявления радиогенных аномалий, связанных с распадом радиоактивных элементов. Интенсивно развиваются атмохим. методы с применением спец. датчиков, способных регистрировать пары металлов.

Биогеохим. методы поиска заключаются в выявлении зон оруденения по увеличению содержания хим. элементов в растениях. Применение гидрохим. и биогеохим. *методов целесообразно в условиях*, неблагоприятных для проведения литохим. поисков.

Г. м. п. используются преим. для поисков месторождений: погребенных, т. е. покрытых более молодыми отложениями; слепых, т. е. не затронутых эрозионным срезом; таких, в к-рых рудные тела внешне не отличаются от безрудных пород (как, напр., в месторождениях редких, радиоактивных и рассеянных элементов). С применением Г. м. п. открыты месторождения нефти и газа в Ухтинском р-не, олова на Д. Востоке, цветных металлов в Казахстане.

Лит.: Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений, М., 1983; Барсуков В. Л., Григорян С. В., Овчинников Л. Н., Геохимические методы поисков рудных месторождений, М., 1981. *С. Д. Минеев.*

ГЕОХИМИ́ЧЕСКИЕ ПРОЦЕ́ССЫ, рассеяние и концентрирование хим. элементов в литосфере, гидросфере, атмосфере и биосфере, а также в мантии и ядре Земли.

Механические Г. п. связаны с перемещением частиц в-ва водой, ветром, льдом и т. п. Эти процессы приводят к образованию россыпей Au, Pt, алмазов и др., переносу солей, пыли, песка на большие расстояния, отложению осадочных пород.

Физико-химические Г. п. связаны с растворением, ионным обменом, сорбцией, диффузией, радиоактивным распадом и др. Для их изучения большое значение приобрели методы хим. термодинамики и кинетики. С этими Г. п. связана кристаллизация изверженных пород из магмы, образование руд из термальных вод, осаждение солей в озерах и т. д.

Биогенные Г. п. связаны с деятельностью живых организмов. Они привели к образованию почв, илов, залежей угля, части известняков и др. пород. Биогенные Г. п. определяют своеобразие физ.-хим. процессов в верх. части земной коры.

Техногенные Г. п. обусловлены деятельностью человеческого общества. Их анализ с позиции геохимии особенно важен при решении проблем окружающей среды (геохимия городов и агроландшафтов, загрязнение рек, морей, океанов, добыча полезных ископаемых и т. д.).

Лит.: Перельман А. И., Геохимия, М., 1979. *А. И. Перельман.*

ГЕОХИ́МИЯ (от греч. gē – Земля и *химия*), наука о распространенности и миграции хим. элементов в геосферах. Основы Г. разработаны в нач. 20 в. В. И. Вернадским, А. Е. Ферсманом, В. М. Гольдшмидтом и Ф. У. Кларком. Предмет Г. как отрасли знаний сформулировал В. И. Вернадский, назвав ее историей атомов Земли. Совр. Г. – комплекс наук, объединяемых единой методологией и конкретными методами исследований. С одной стороны, Г. широко использует достижения физики и химии, новейшие методы анализа и представления о строении в-ва, с другой – огромный материал, накопленный геол. науками, в частности минералогией, петрографией, наукой о рудных месторождениях.

Главная теоретич. проблема Г. – изучение распространенности и миграции хим. элементов в земной коре. Важнейший методологич. принцип Г. – историзм: изучение эволюции миграции элементов за период геол. истории, особенности состава атмосферы, гидросферы и литосферы прошлых геол. эпох (вплоть до архея – более 2,5 млрд. лет назад), геохим. факторы возникновения и развития жизни на Земле. Неодинаковая миграция элементов в земной коре отражена в их классификации в периодич. системе Менделеева (см. *Геохимические классификации элементов*).

Распространенность элементов

Использование в Г. высокочувствит., точных и производит. методов анализа и статистики позволило установить диапазон вариаций и среднее содержание (кларк) большинства элементов в горных породах, гидросфере, живом в-ве (см. ниже) и земной коре в целом (см. *Кларки химических элементов*). Кларки – важные геохим. константы, широко используемые не только в теоретической, но и в прикладной Г., в учении о рудных месторождениях и др. науках о Земле. Установлена прямая зависимость между кларком элемента в земной коре, его содержанием, а также глобальными и провинциальными запасами в рудах. Согласно В. М. Гольдшмидту, абс. кол-ва элементов (кларки) зависят от строения атомного ядра, а их распределение, обусловленное миграцией, – от строения электронных оболочек (осн. геохим. закон).

Миграция элементов

В соответствии с формами движения материи различают след. осн. виды миграции: мех., физ.-хим., биогенную, техногенную. Миграция элементов складывается из противоположных процессов – концентрации и рассеяния. С первыми связано образование минералов и месторождений полезных ископаемых, со вторыми – загрязнение окружающей среды и др. явления.

Механическая миграция. Этот процесс связан с речной эрозией, работой ветра (перенос по воздуху песка и пыли), ледников, морских течений и т. д. Так, при разделении в речных и морских водах взвесей песчаные частицы обогащаются преим. Si, Zr, Ti, РЗЭ, Th, глинистые – Fe, Al, Mn, Mg, K, V, Cr, Ni, Co, Cu и др. Мех. миграция почти всегда сопровождается физ.-хим., а часто и биогеохим. процессами. Однако мех. движение нередко определяет специфику миграции. Геохим. аспекты мех. миграции изучены мало.

Физико-химическая миграция. Этот процесс связан с перемещением хим. элементов в прир. водах, силикатных расплавах (магмах), атмосфере и подчиняется закономерностям разл. физ.-хим. процессов (диффузии, сорбции, растворения, осаждения и др.). В. М. Гольдшмидт и А. Е. Ферсман заложили начала ионной концепции в Г. – трактовки поведения элементов в р-рах и расплавах с учетом св-в их ионов (размеров радиусов, величин зарядов и т. д.). В. М. Гольдшмидт вычислил радиусы ионов большинства элементов в их соед. и на этой базе объяснил явление *изоморфизма* (замещение в кристаллич. решетке минералов одних ионов и атомов другими с близкими размерами). С данных позиций получили объяснение факты. совместного нахождения элементов в минералах (K, Ba и Pb; Mg, Fe^{2+} и Ni; Zr и Hf; Ta и Nb; K и Tl; Ca и Na; K и Ba; Sr, РЗЭ и др.).

Кроме ионов, во мн. прир. водах содержатся недиссоциированные молекулы разл. в-в, в т. ч. органических. Встречаются и в-ва в коллоидном состоянии. Устаиовлено также, что в силикатных расплавах наряду с простыми ионами (K^+, Na^+ и т. д.) широко распространены комплексные, напр. $[Zn(OH)]^+$ или $[Pb(OH)_3]^-$. В гидротермальных р-рах часто присутствуют и карбонатные комплексы металлов, напр. $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$. Весьма типичны комплексные ионы также для поверхностных и грунтовых вод.

В минералах открыты своб. радикалы, образующиеся под воздействием УФ- и радиоактивного излучений или др. физ. факторов. Обнаружены такие «необычные» ионы, как Zr^{3+}, Hf^{3+}, CO_3^-, SO_2^-, SO_3^- и т. п. Напр., с ионом Pb^+, входящим в кристаллич. решетку полевых шпатов, связывают зеленую окраску амазонита, с наличием Ti^{3+}, Fe^{4+} и S_3^- – фиолетовую и интенсивно синюю окраски соотв. кварца, аметиста и лазурита. Изучение своб. радикалов позволяет решать разл. геол. задачи.

Важную роль в земной коре играет ионный обмен, наиб. детально исследованный в почвах и глинах. В гидротермальных условиях к нему способны полевые шпаты, фельдшпатиды, слюды, нек-рые титано- и цирконосиликаты, танталониобаты, сульфиды и др. минералы.

При фильтрации вод через горные породы и почвы происходят электрохим. процессы. Так, на пов-сти сульфидных минералов возникает скачок потенциала, и сульфиды окисляются. С этими явлениями связаны мн. процессы образования богатых руд, особенности поисков сульфидных месторождений.

Г. магматических, гидротермальных и гипергенных процессов изучается преим. на базе представлений о св-вах ионов. Силикатные расплавы представляют собой ионно-электронные жидкости. Они содержат полимерные цепочки силикатных и алюмосиликатных анионов с упорядоченным строением. Геохим. специфика магм во многом определяется летучими компонентами – парами H_2O, CO_2, Cl, F и др. Водяные пары и F способствуют де-

полимеризации кремнекислородных цепочек анионов. В пределах отдельных типов магматич. пород наблюдаются геохим. различия, особенно детально изученные в гранитах, среди к-рых встречаются разновидности с повыш. содержанием рудных элементов (редкометалльные, олово- и вольфрамоносные и т. п.).

Г. гидротермальных процессов много внимания уделяет совр. гидротермам (горячим водам). Они используются в кач-ве источников тепловой и электрич. энергии, а также Li, Cs, Sr, B, Cl, Br, I и др. элементов. В артезианских бассейнах мн. районов найдены глубинные термальные рассолы. Мн. металлы образуют в этих водах хлоридные комплексы. Ценную информацию о гидротермах дало изучение подземных вод, поступающих во впадины морского дна (напр., металлоносные рассолы впадин Красного моря, обогащенные Mn, Fe, Zn, Pb, Cu, Co).

Из былых гидротерм рудные элементы осаждались в больших объемах горных пород, к-рые подразделяют на пром. залежь полезного ископаемого (рудное тело) и т. наз. первичный геохим. ореол рассеяния, в к-ром концентрация элементов не достигает кондиций. Запасы элементов-спутников в ореолах всегда больше, чем в рудных телах. Нередко и по запасам главных рудных элементов ореолы не уступают рудным телам. На изучении первичных ореолов основаны *геохимические методы поисков полезных ископаемых.*

Процессы, происходящие при т-рах и давлениях, близких к условиям земной пов-сти, наз. гипергенными. Для них также характерна ионная миграция.

Многие хим. элементы мигрируют в земной коре в газообразном состоянии. Разработаны геохим. классификации газов, исследованы процессы их образования и миграции. В зонах глубинных разломов и вулканах из земных недр к пов-сти мигрируют He, Ar, пары Hg, CO_2 и др. газы. На основе определения содержания этих газов созданы методы составления карт глубинных разломов, прогнозирования землетрясений, поисков рудных месторождений, залежей нефти и газа. Особенно детально изучена Г. CH_4 и др. углеводородных газов.

Изучение Г. радиоактивных процессов в земной коре и изотопов привело к разработке абс. шкалы геол. времени. Установлены возраст Земли как планеты (ок. 4,5 млрд. лет), длительность отдельных геол. эр и периодов, отдельных событий ранней человеческой истории. Определение содержания радио- и нерадиоактивных изотопов в горных породах, рудах, минералах, водах, живых организмах, атмосфере позволило решить мн. задачи наук о Земле (геиезис руд, почвоведение, морская геология и др.). Эти вопросы составляют содержание Г. изотопов. Радиационно-хим. явления наблюдаются во многих минералах. С воздействием гл. обр. излучений U и Th связывают частичную потерю кристаллич. структуры у циркона, торита, браннерита и др. радиоактивных минералов.

Биогенная миграция. В. И. Вернадский ввел понятие о живом веществе – совокупности живых организмов, выраженной в единицах массы и энергии. Изучение геохим. деятельности живого в-ва служит предметом биогеохимии. Область активной жизни на Земле наз. *биосферой*, где организмы преобразуют солнечную энергию в энергию геохим. процессов. Главный ее источник – биохим. процессы фотосинтеза и разложения орг. в-в, в ходе к-рых в окружающую среду выделяются O_2, CO_2 и др. химически активные соединения. Непрерывное поступление энергии определяет неравновесность биосферы и ее частей – почв, илов, подземных вод и др.

Наиб. велико влияние «хим. работы» живого в-ва на земной пов-сти в ландшафтах материков и верх. горизонтах океана. Доказано, что живое в-во представляет собой главную хим. силу на земной пов-сти – элементы в биосфере мигрируют при непосредств. участии живого в-ва или в среде, геохим. особенности к-рой обусловлены живым в-вом, населяющим в данный момент биосферу и действовавшим на Земле в течение всей геол. истории (закон Вернадского).

Огромная геохим. роль живого в-ва не исключает зависимости каждого конкретного организма от физ.-хим. условий среды обитания. Существуют области материков – биогеохим. провинции, где организмы страдают от недостатка или избытка в окружающей среде (почвах, водах, атмосфере, кормах) определенных элементов; это приводит к болезням растений, животных и человека (напр., кариес зубов при дефиците F в воде, эндемич. зоб при недостатке I в пище, подагра при избытке Mo в воде). По А. П. Виноградову, хим. особенности организмов закреплялись в процессе эволюции миллионов поколений, и хим. состав каждого организма хранит признаки своего происхождения.

Биогеохимия по-новому осветила мн. стороны эволюции жизни на Земле, наметила пути практич. решения ряда проблем в биологии, медицине, с. х-ве, геологии. Напр., на биогеохим. исследованиях основаны методы поисков рудных месторождений (определение микроэлементного состава золы растений). Из осадочных пород, почв и вод выделено св. 500 орг. соед.: углеводородов, фенолов, хинонов, гуминовых к-т, асфальтитов, аминокислот, углеводов и их производных, липидов, изопреноидов, гетероциклов и др. Раздел Г., исследующий орг. соединения горных пород и вод, наз. органической Г., к-рая дифференцировалась на самостоят. направления, имеющие прикладное значение: Г. нефти, Г. угля и т. д. Напр., из углей в пром. масштабах извлекают Ge, U и Ga, разработана технология извлечения Pb, Zn, Mo, изучается возможность извлечения Au, Ag и Hg. Перспективна также добыча Fe и Al из золы углей.

Для биосферы характерны т. наз. биокосные системы, где живые организмы и неорг. материя тесно между собой связаны и взаимообусловлены. Геохим. своеобразие таких систем определяется сочетанием биогенной, физ.-хим. и мех. миграций. К низшему уровню организации биокосных систем относятся почвы, илы, коры выветривания, водоносные горизонты, к более высокому – ландшафты, к еще более высокому – артезианские бассейны, моря и океаны, к наивысшему – биосфера в целом. Все биокосные системы богаты энергией, в них осуществляется круговорот элементов, накапливается информация. Изучение Г. биокосных систем привело к оформлению научных направлений, нашедших практич. применение, – Г. почв, Г. кор выветривания, Г. осадочных пород, Г. подземных вод (гидрогеохимии), Г. ландшафта, Г. океана и др. Во всех этих науках видное место занимают вопросы биогенной миграции элементов – приложение биогеохим. идей Вернадского к изучению конкретных прир. систем.

Техногенная миграция (техногенез). Во 2-й пол. 20 в. техногенез оказался главным геохим. фактором на пов-сти Земли. Объектами исследований в Г. техногенеза стали техногенные процессы в городах, агроландшафтах, районах горнообогатит. комбинатов и рудников, реках и озерах, мировом океане.

В результате техногенеза образуются техногенные геохим. аномалии, к-рые разделяют на литохим. (в почвах, городах, строениях), гидрогеохим. (в водах), атмогеохим. (в атмосфере) и биогеохим. (в организмах). Для локализации загрязнения окружающей среды предложено создавать техногенные геохим. барьеры (участки концентрации элементов, связанные с резким изменением геохим. среды).

Одной из теоретич. основ решения проблем техногенеза, в частности борьбы с загрязнением окружающей среды, стала Г. ландшафта. Установлено, что в ландшафтах горнопром. районов изменяется режим подземных вод, развиваются заболачивание и засоление почв. В районах металлургич. комбинатов, перерабатывающих сульфидные руды, возникает техногенный сернокислый ландшафт. В дорожных ландшафтах за счет выхлопных газов автомашин и др. воздействий изменяется состав атмосферы, почв, растений и животных.

Важное значение приобрела Г. городов – изучение биол. круговорота атомов, водной и воздушной миграции элементов

На реки и озера ложится огромная техногенная нагрузка. По данным ЮНЕСКО, реки ежегодно сбрасывают в океан миллионы тонн техиогенных Fe, Pb, Mn, P и др. элементов. В результате ионный сток рек с каждым годом увеличивается, и к нач. 70-х гг. его техногенная составляющая колебалась в пределах 30–60% от общего выноса солей. Загрязнение сильно изменяет биол. круговорот, в реках и озерах исчезает рыба, вода стаиовится непригодиой для питья. В СССР проводится широкий комплекс мероприятий по предотвращеиию загрязиения и очистке речных и озериых вод.

Многообразны аспекты техногеиной миграции в океане. Из морской воды добывают Mg, Na, K, Cl, предполагают извлекать и др. элементы. Запасы их практически не ограничены, а технология извлечения часто проще, чем при обычной добыче Так, бурением на шельфах получают ок. 20% мировой добычи нефти. Прибрежио-морские россыпи содержат алмазы, Au, касситерит, ильменит, рутил, циркон, монацит и др. минералы. Изучается возможность добычи на шельфах фосфоритов и глауконитовых песков Разработаны методы добычи *железомарганцевых конкреций* (Fe, Mn, Ni, Co, Cu) океанич. дна. Открытие металлоносных рассолов во впадниах Красного моря поставило вопрос об извлечении из них разл. металлов. В океан поступает огромное кол-во техногенных отходов, нарушающих его биол. режим. Для борьбы с загрязнением океанич. вод осуществляются спец. исследования, разработаны международные соглашения.

Геохимия процессов образования и эксплунтацин месторождений полезных ископаемых

Геохим. понятия и методы глубоко внедрились в науку о рудных месторождениях. Под Г. месторождения понимают совокупность процессов концентрации и рассеяния элементов в пространстве его рудного поля. Одна из важнейших задач Г. месторождеиий – выявление и количеств. характеристика ассоциации элементов в минералах и рудах, что позволяет обеспечить комплексиое использование минер. сырья.

В результате эксплуатацин месторождений создаются искусств. хим. среды, изучение к-рых позволяет организовать оптим. геохим. режим эксплуатации (в т. ч. подземное выщелачнвание) и обеспечить охрану природы и здоровья людей – исключить из водоснабжеиия воды с повыш. содержанием металлов, не загрязиять атмосферу распылением отвалов разных руд и т. д.

При геохим. изучении месторождений важное значение приобрело исследование т. наз. вторичных геохим. ореолов рассеяния (с повыш концентрацией элементов) – прямых поисковых признаков руд. Разнообразие месторождений поставило задачу их геохим. классификации. Для ее отдельных групп установлено средиее содержаиие элемеитов в рудах, элементов-примесей в минералах и т. п.

Региональная геохимия

Этот раздел изучает геохим. особенности разл. территорий – стран, областей, районов, провинций и т. д. Выделение в пределах определенного региона геохим. территориальных единиц (геохим. районирование) используют при прогнозировании и поисках рудных месторождений, решении проблем охраны окружающей среды, при медико-геохим. оценке территорий, решении др. прикладных задач. С целью прогнозирования отдельных видов полезных ископаемых большое значение приобрело геохим. картирование. Разновидности геохим. карт – биогеохим., гидрохим., гидрогеохим., газогидрогеохим., ландшафтно-геохим. и иные карты.

Прикладнан геохимия

Главное практич применение Г. приобрела при поисках минер. сырья. Геохим методы поисков полезных ископаемых оформились в самостоят. прикладиую науку с хорошо развитой теорией и разнообразной методикой.

Важное и все возрастающее значение Г. приобретает при решенни проблем охраны окружающей среды, особенно в борьбе с техногенным загрязнеиием. Методология таких работ, конкретные методы и методики близки к тем, к-рые применяют при геохим. поисках полезных ископаемых.

Анализ закоиов распределения хим. элементов в ландшафтах представляет медицине исходные данные для выяснения причин заболеваний, связанных с дефицитом или избытком элементов в почвах, водах, атмосфере, продуктах питания. Перспективио примененне методов Г. в курортологии, геронтологии и при решении др. проблем медицины. Ведущую роль здесь играют учение о биогеохим. провинциях и Г. ландшафта.

Использование Г. в с. х-ве многообразно. Оиа помогает бороться с незаразиыми болезиями культурных растений и домашних животных, связанными с дефицитом или избытком элементов в почвах, водах и кормах. Геохим. подход важен при применении удобрений, мелиорации (особенно при вторичном засолении почв) и т. д.

Геохим. исследования существеины и для хим. технологии, т. к. они позволяют выявлять новые источники сырья (напр., извлечение Re из молибденовых руд, Hf из цирконов, Cd и In из полиметаллич. руд, Ge из золы углей, редких земель, Sr и F из апатита и др.) и намечать пути наиб. рациоиальной его переработки.

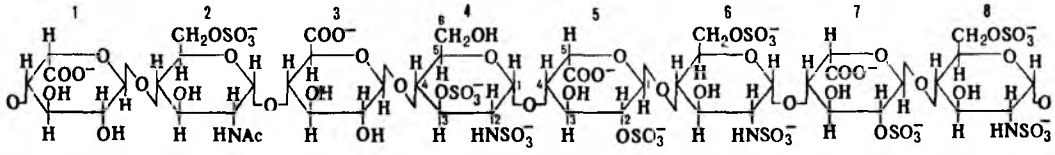
Лит. Ферсман А Е, Избр труды, т 1–7, М, 1952–62, Вернадский В И, Избр соч, т 1–5, М, 1954–60, Виноградов А П, Введение в геохимию океана, М, 1967, Сауков А А, Геохимия, М, 1975, Жариков В А, Основы физико-химической петрологии, М, 1976, Таусон Л В, Геологические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов, М, 1977, Перельман А И, Геохимия, М, 1979, Барсуков В Л, Григоряи С В, Овчнииков Л Н, Геохимические методы поисков рудных месторождений, М, 1981, Беус А А, Геохимия литосферы, 2 изд, М, 1981, Коржинский Д С, Теорня метасоматической зоиальиости, 2 изд, М, 1982, Clarke F W, The Data of geochemistry, 5 ed., Wash, 1924, Goldschmidt V M, Geochemistry, Oxf, 1954 *А И. Перельман.*

ГЕПАРИ́Н (от греч. hḗpar – печень), протеогликан соединительной ткани, обладающий антикоагулянтным и гиполипидемич. действием. В молекуле нативного Г. протяженные полисахаридные цепи присоединены к белковой цепи, структура к-рой полностью не выяснена. В узле углевод-белковой связи содержится фрагмент галактоза – галактоза – ксилоза, в к-ром ксилоза присоединена О-гликозидной связью к группе ОН остатка L-серина или L-треонина. Полисахаридные цепи молекулы Г. (см. ф-лу) построены из чередующихся остатков α-D-глюкозамина и уроновой к-ты с 1 → 4-связями между ними. Большинство остатков глюкозамина сульфатировано по аминогруппе и группе ОН в положении 6; небольшая часть аминогрупп м. б. ацетилирована, а О-сульфатные группы могут отсутствовать или занимать положение 3. Звенья уроновой к-ты представляют собой остатки α-L-идуроновой к-ты (гл. обр. в виде 2-сульфата) или эпимерные по C_5 остатки β-D-глюкуроновой к-ты

Биол. активность Г. обусловлена его углеводными цепями; при получении мед. препарата Г. осуществляется их отщепление от белковой части молекулы. Выделенный полисахарид довольно устойчив к кислотному гидролизу, одиако в кислой среде легко десульфатируется (в первую очередь у атомов N) и теряет антикоагулянтные св-ва.

Механизм действия Г. обусловлен его способностью специфически связываться с антитромбином III, что резко повышает ингибирующее действие последнего по отношению к тромбину и др. протеазам, участвующим в свертывании крови. Для такого связывания необходима вполне определенная комбинация моносахаридных звеньев иа достаточно протяженных участках полисахарида. Активному антикоагулянтному цеитру соответствует последовательиость остатков 2–6, среди к-рых остатки 2, 3 и 4 – минорные компоненты молекулы.

Г. вырабатывается в тканях специализированиыми (т. наз. тучными) клетками. Препарат Г. получают из легких и печени рогатого скота в виде Na-соли (мол. м. 17–20 тыс.) – аморфного продукта, легко р-римого в воде. Коли-



Участок молекулы гепарина

честв. определение Г. основано на измерении биол. активности препарата или смещения $\lambda_{макс}$ р-ров нек-рых красителей (напр., азура А) в присут. Г.

Препараты Г. примеияют в хирургии для предотвращения свертывания крови при длительных операциях с искусств. кровообращением, для предупреждеиия послеоперационных тромбозов, лечения инфарктов миокарда и атеросклероза и др.

Лит.: Джнллоз Р. В., Гепарин, в кн.: Методы химин углеводов, пер. с англ., М., 1967, с. 364–67; *Heparin.* New biochemical and medical aspects, ed. by I. Witt, B.–N. Y., 1983. *А. И. Усов.*

ГЕПТАН C_7H_{16}, мол. м. 100,21. Г. и его изомеры – бесцв. жидкости (см. табл.); хорошо раств. в орг. р-рителях, не раств. в воде. Обладают всеми хим. св-вами *насыщенных*

СВОЙСТВА ГЕПТАНА И ЕГО ИЗОМЕРОВ

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Октановое число (исследоват. метод)
н-Гептан $CH_3(CH_2)_5CH_3$	– 90,61	98,43	0,6838	1,3876	0
2-Метилгексан $CH_3CH(CH_3)CH_2(CH_2)_2CH_3$	– 118,27	90,05	0,6786	1,3849	42,4
3-Метилгексан $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$	– 119,40	91,85	0,6871	1,3886	52,0
3-Этилпентан $CH_3CH_2CH(C_2H_5)CH_2CH_3$	– 118,60	93,48	0,6982	1,3934	65,0
2,2-Диметилпентан $CH_3C(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3$	– 123,81	79,20	0,6739	1,3822	92,8
2,3-Диметилпентан $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3$	—	89,78	0,6951	1,3920	91,1
2,4-Диметилпентан $CH_3CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_3$	– 119,24	80,50	0,6727	1,3815	83,1
3,3-Диметилпентан $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$	– 134,46	86,06	0,6933	1,3909	80,8
2,2,3-Триметилбутан $CH_3C(CH_3)_2CH(CH_3)CH_3$	– 24,93	80,88	0,6901	1,3894	112,2

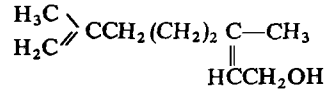
углеводородов. н-Г. содержится в бензиновых фракциях нефтей и газовых конденсатов, при каталитич. риформинге к-рых он изомеризуется в изогептаны и дегидроциклизуется в толуол. *н*-Г. может быть выделен из бензиновых фракций адсорбцией на цеолитах. Изогептаны образуются также при гидрокрекинге тяжелых нефтяных фракций (выделяются вместе с др. изопарафинами в составе бензиновых фракций) и при алкилировании изобутана пропиленом в присут. H_2SO_4 (0–10 °С, 0,3–1,2 МПа) или HF (30–40 °С, ~ 1,5 МПа).

Изогептаны – высокооктановые компоненты моторных топлив; *н*-Г. используют как р-ритель.

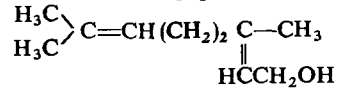
Лит.: Черный И. Р., Пронзводство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза, М., 1973; Дроздов Г. В., Получение моторных алкилатов на основе парафинов и ациклических олефиновых углеводородов, М., 1979; Гуреев А. А., Жоров Ю. М., Смидович Е. В., Производство высокооктановых бензинов, М., 1981. *С. А. Поляков.*

ГЕПТАНА́ЛЬ (гептиловый альдегид, энантовый альдегид, «энантол») $CH_3(CH_2)_5CHO$, мол. м. 114,19; бесцв. жидкость с резким неприятным запахом (при разбавлении приобретает цветочный запах); т. пл. – 45 °С, т. кип. 153 °С, 42–43 °С/10 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,8520, n_D^{20} 1,4125; в организме превращ. в гептановую к-ту. В небольших кол-вах содержится в нек-рых эфирных маслах (розы, мускатного шалфея и др.), в обезжиренном молоке, к-рому придает характерный «масляный» привкус, и в нек-рых мягких сырах. Пром. методы получения: *пиролиз* при 450–500 °С и *пониж.* давлении метилового эфира рицинолевой к-ты – продукта взаимод. касторового масла с CH_3OH при нагр. в присут. КОН; *дегидрирование гептанола* при 250–350 °С в присут. медиого катализатора. М. б., кроме того, выделен из остатков после перегонки снвушных масел. Применяют гл. обр. в синтезе душистых в-в (жасминальдегида, нек-рых ацеталей Г. и др.), широко используемых в парфюмерии и *пищ.* пром-сти, а также как душистое в-во в парфюмерии. Для Г. т. всп. 35 °С, т. воспл. 45 °С, т. самовоспл. 206 °С, КПВ 1,07–5,2%, температурные пределы взрываемости 40–66 °С; $ЛД_{50}$ 5 г/кг (крысы, перорально). *Л. А. Хейфиц.*

ГЕРАНИО́Л, мол. м. 154,26. Существует в виде смеси α-(*транс*-3,7-диметил-2,7-октадиен-1-ол) и β-(*транс*-3,7-диметил-2,6-октадиен-1-ол) форм:



α-форма



β-форма

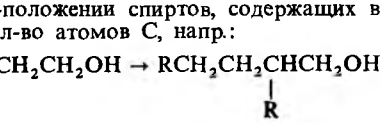
Бесцв. или светло-желтая жидкость с запахом розы; т. пл. – 15 °С, т. кип. 229–230 °С; d_4^{20} 0,889, n_D^{20} 1,4760; давление пара $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. (20 °С); раств. в этаноле и пропиленгликоле, плохо – в воде. Содержится в гераниевом, цитронелловом, розовом, пальмарозовом, лемонграссовом и др. эфирных маслах; в виде сложных эфиров – в эфирном масле из плодов дикой моркови.

Способы получения: выделение из эфирных масел; селективное гидрирование цитраля $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2C(CH_3){=}CHCHO$, изомеризация линалоола $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2C(CH_3)(OH)CH{=}CH_2$ в присут. ванадиевых катализаторов; гидрохлорирование мирцена $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2C(=CH_2)CH{=}CH_2$, нагревание смеси хлоридов с CH_3COONa и гидролиз образующейся смеси ацетатов; теломеризация в присут. $SnCl_4$ изопрена $CH_2{=}CH(CH_3)CH{=}CH_2$ с продуктом присоединения к нему HCl и гидролиз полученных хлоридов.

цис-Изомер Г. (н е р о л), также существующий в виде смеси α- и β-форм, – бесцв. жидкость с более нежным, чем у Г., запахом розы; т. кип. 229–230 °С; d_4^{20} 0,8760, n_D^{20} 1,4746; пороговая концентрация $1{,}45 \cdot 10^{-9}$ г/л; раств. в этаноле, не раств. в воде. Содержится в неролиевом, розовом, бергамотном, иланг-иланговом и др. эфирных маслах, откуда его и выделяют. Получают также изомеризацией Г. в присут. щелочи или (*изо*-$C_3H_7)_3Al$, в смеси с Г. – при гидрировании цитраля и изомеризации линалоола; изомеры разделяют обработкой их смеси $CaCl_2$, с к-рым только Г. образует кристаллич. соединение.

Г. и нерол – душистые в-ва, применяемые для составления парфюм. композиций, ароматизации мыла и моющих ср-в; используются также в синтезе др. душистых в-в, напр. цитраля, сложных эфиров. Для Г. т. всп. 76 °С, т. самовоспл. 299 °С, КПВ 0,93–2,14%, температурные пределы взрываемости 77–94 °С; $ЛД_{50}$ 3,6 г/кг (крысы, перорально). *Л. А. Хейфиц.*

ГЕРБЕ́ РЕА́КЦИЯ (р-ция Гербе-Марковникова), каталитич. конденсация алифатич. спиртов с образованием разветвленных в β-положении спиртов, содержащих в молекуле удвоенное кол-во атомов С, напр.:



Процесс осуществляют при т-ре выше 200 °С и давл. 5–6 МПа (кат.–Cu, Na, K, никель Ренея, смесь, содержащая MgO, K_2CO_3 и $CuCrO_4$). Побочный процесс – окисление спиртов в к-ты.

Предполагаемый механизм Г. р. включает стадии дегидрирования (ур-ние 1), кротоновой конденсации (2), межмолекулярного (3, 4) и внутримолекулярного (5) окисления-восстановления:

$$2RCH_2CH_2OH \rightarrow 2RCH_2CHO + 2H_2 \quad (1)$$

$$2RCH_2CHO \rightarrow RCH_2CH{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}CHO + H_2O \quad (2)$$

$$RCH_2CH{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}CHO + RCH_2CH_2OH \rightarrow RCH_2CH{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}CH_2OH + RCH_2CHO \quad (3)$$

$$RCH_2CH_2\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}HCHO + RCH_2CH_2OH \rightarrow RCH_2CH_2\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}HCH_2OH + RCH_2CHO \quad (4)$$

$$RCH_2CH{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}CH_2OH \rightarrow RCH_2CH_2\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}HCHO \quad (5)$$

Р-ция, подобная Г. р., протекает при взаимод. двух разл. спиртов, в т. ч. и не алифатич. ряда (т. наз. смешанная Г. р.), напр. циклоалканолов с алифатич. спиртами, бензилового с фенилэтиловым, и др.

Г. р. и родственные ей р-ции применяют в препаративных целях и пром-сти, напр. для получения 2-этилгексанола.

Р-ция открыта В. В. Марковниковым и П. В. Зубовым в 1889, позднее подробно изучалась М. Гербе.

Лит.: Высшие жирные спирты, М., 1970, с. 194–95; Любомилов В. И. [и др.], «Ж. орган. химии», 1981, т. 17, с. 2098–102; Schaper U.-A., «Fette – Seifen – Anstrichmittel», 1980, Bd 82, S. 454–56. *К. В. Вацуро.*

ГЕРБИЦИ́ДЫ (от лат. herba – трава и caedo – убиваю), в-ва, уничтожающие нежелательные растения (Г., применяемые для уничтожения деревьев и кустарников, наз. также арборицидами, в-ва, служащие для борьбы с водорослями, – *альгицидами*).

Главная область применения Г. – уничтожение сорняков в посевах с.-х. культур («хим. прополка»), особенно кукурузы, сои, хлопчатника, пшеницы, риса и сахарной свеклы. Товарные формы Г. – р-ры, концентраты эмульсий, смачивающиеся порошки (реже гранулы), содержащие, помимо действующего в-ва, разбавители и вспомогат. добавки (см. *Пестицидные препараты*); от состава этих препаратов и их физ.-хим. св-в существенно зависит эффективность Г. Для расширения спектра действия и повышения активности Г. часто используют их смеси, выпускаемые пром-стью или приготовляемые на месте применения.

Классификация. Механизм действия. Различают Г. избирательного и сплошного действия; первые уничтожают лишь нек-рые растения, вторые – всякую растительность. Это деление в известной мере условно, т. к. многие Г. с повышением их дозы (или концентрации в препарате) свою избирательность утрачивают. Различают также Г. контактного действия, поражающие растение в местах контакта с ним, и системные, способные передвигаться по сосудистой системе растения от места поглощения к месту действия. По условиям применения Г. делят на почвенные, или довсходовые (их вносят в почву или наносят на нее до посева либо до появления всходов), и листовые, или послевсходовые. Почвенные Г. поглощаются семенами, корнями, проростками, листовые – надземными частями растений в разл. периоды вегетации.

Гербицидная активность в-в обусловлена их способностью проникать в те или иные части растения, перемещаться в нем, влиять на процессы жизнедеятельности растения, а также подвергаться метаболизму под действием ферментов или других в-в, содержащихся в растении и почве, с образованием менее (или более) токсичных продуктов. Для почвенных Г. важны их адсорбция и десорбция, перемещение в почве и вымывание из нее, разложение под действием влаги, света и почвенной микрофлоры, способность длительно сохраняться в почве (т. наз. персистентность).

Избирательность Г. в наиб. мере обусловлена биохим. факторами, в частности неодинаковой способностью разл. растений разлагать Г. или связывать его с образованием нетоксичных в-в. Однако иногда она м. б. обусловлена физ. или морфологич. причинами, напр. тем, что на листья злаков, к-рые имеют меньшую пов-сть и хуже смачиваются, чем листья двудольных растений, попадает при обработке (напр., опрыскивании) меньше Г. Эффект, к-рый достигается в результате применения Г., зависит также от видового состава обрабатываемых растений и условий окружающей среды (т-ра, влажность, состав почвы и др.).

В соответствии с природой и механизмом действия выделяют след. основные группы Г.

1. Ингибиторы фотосинтеза. Эти Г. проникают в хлоропласты растений; нек-рые из них (напр., соли дипиридилия) препятствуют захвату электронов ферредоксином и нарушают процесс восстановления кофермента никотинамидадениндинуклеотидфосфата (НАДФ) в т. наз. фотосистеме I, другие (из групп арилмочевин, *сим*-триазинов, 1,2,4-триазинонов, урацилов, гидроксибензонитрилов, пиридазинонов) препятствуют переносу электронов к пластохинону в т. наз. фотосистеме II.

2. Г., влияющие на дыхание растений, в частности разобщающие цепь окислит. фосфорилирования и подавляющие образование АТФ (напр., соединения из групп динитрофенолов и галогенфенолов).

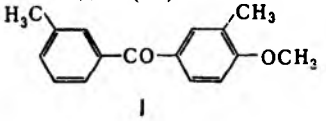
3. Ингибиторы клеточного деления (митоза), напр. N-арилкарбаматы и динитроанилины; вносят их, как правило, в почву, где Г. подавляют прорастание семян и рост корней.

4. Г., регулирующие рост растений, или «синтетич. ауксины», аналогичные по св-вам 3-индолилуксусной к-те (гетероауксину) – прир. гормону роста (при его избытке непомерно ускоряется рост растения, что приводит к истощению и гибели); ауксиноподобными св-вами обладают соед. из групп арилоксиалканкарбоновых и арилкарбоновых к-т, производные пиколиновой к-ты.

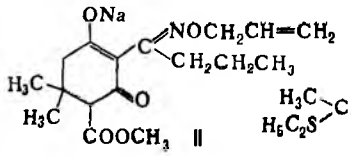
Активность Г. может быть связана также с подавлением таких процессов, как синтез нуклеиновых к-т, каротиноидов, белков, липидов, или с блокированием биосинтеза и транспорта прир. регуляторов, катализирующих эти процессы. Механизм действия многих Г. пока не выяснен.

Наиболее важные гербициды. Рассматриваемые ниже Г. относятся к разным классам орг. соед. (при описании Г., кроме условного международного названия, присваиваемого обычно пестицидным в-вам, в скобках указаны фирменные названия торговых препаратов на их основе; показатели $ЛД_{50}$ приведены для крыс при введении перорально).

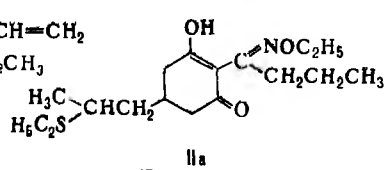
Кетоны. К этой группе Г. относятся метоксифенон (каяфенон, ф-ла I) и Na-соль замещенного 1,3-циклогексендиона – аллоксидим-натрий (кусагард, II; $ЛД_{50}$ 2200 мг/кг). Соединения I используют для обработки риса, II – для обработки сахарной свеклы, сои и др. (норма расхода 0,75–1,1 кг/га). Еще более активным, чем II, является довсходовый Г. сетоксидим (IIа).



I

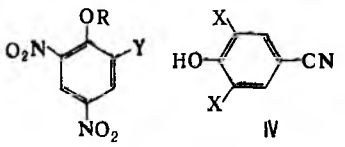


II



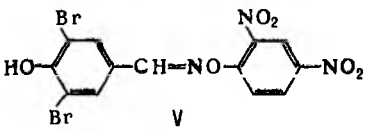
IIa

Нитро- и галогенфенолы. Несмотря на высокую токсичность этих соед., в кач-ве Г. применяют ряд производных общей ф-лы III: 4,6-динитро-*о*-крезол (ДНОК, R = H, Y = CH_3; $ЛД_{50}$ 40–85 мг/кг), используемый для послевсходовой обработки многолетних злаковых трав (1,2–4,8 кг/га); диносеб (R = H, Y = *втор*-C_4H_9), динотерб (R = H, Y = *трет*-C_4H_9), диносеб- и дииотерб-ацетаты (R = $COCH_3$). Все эти соед.–типичные контактные Г.; к их действию устойчивы лишь те растения, к-рые имеют плотную восковую кутикулу и плохо смачиваются. К контактным Г. относятся и галогенфенолы: пентахлорфенол, его Na-соль и наиб. важный из этой группы – иоксинил (IV, X = I; $ЛД_{50}$ 150 мг/кг), используемый (в т. ч. в виде октаноата) против сорняков, устойчивых к 2,4-дихлорфеноксиуксусной к-те (см. ниже). Для обработки зерновых культур применяют также бромоксинил (IV, X = Br) и менее токсичный бромфеноксим (фанерон, V; $ЛД_{50}$ 1217 мг/кг).



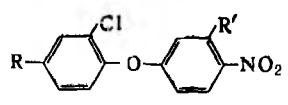
III

IV

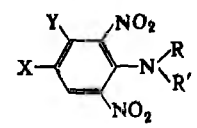


V

Нитродифениловые эфиры. Из Г. этой группы наиб. широко применяют соед. общей ф-лы VI: нитрофен (нитрохлор, R = Cl, R′ = H; $ЛД_{50}$ 3630 мг/кг), бифенокс (модаун, R = Cl, R′ = $COOCH_3$), хлометоксинил (R = Cl, R′ = OCH_3; $ЛД_{50} \geqslant 10000$ мг/кг) и ацифлуорфен (блазер, R = CF_3, R′ = $COOCH_3$). Нитродифениловые эфиры менее токсичны для людей и животных, чем нитро- и галогенфеиолы; используют их для до- и послевсходовой обработки риса, сои, овощных культур и др. Действие этих Г. осиовано гл. обр. на подавлении фотосинтеза и лучше всего проявляется при хорошем солнечиом освещении.



VI



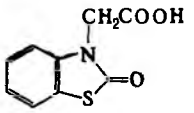
VII

Диинтроанилины. Большое экоиомич. значение приобрели иигибиторы митоза – Г. из группы 2,6-динитроаниллиов общей ф-лы VII; главный из иих – трифлуралин (трефлан, нитран, X = CF_3, R = R′ = *н*-C_3H_7, Y = H; $ЛД_{50}$ 3300 мг/кг), применяемый в больших масштабах для обработки хлопчатника, сои, подсолнечиика, капусты, томатов и др. (1–2,5 кг/га). Гербицидной активностью обладают также аналоги трифлуралина – иитралии (X = CH_3SO_2), оризалин (X = NH_2SO_2), изопропалии (X = *изо*-C_3H_7). Из др. диинтроанилинов важен пендиметалии (стомп, проул, VII, X = Y = CH_3, R = 1-этилпропил, R′ = H; $ЛД_{50}$ 1050 мг/кг), используемый в посевах хлопчатника (1–2 кг/га).

Галогеналифатические и аралифатические кислоты. Среди галогеналифатич. к-т наибольшее значение имеют доступные трихлоруксусная и 2,2-дихлопропионовая к-ты. Применяют их в виде Na-солей, гл. обр. для уничтожения однодольных сорияков. $Cl_3CCOONa$ (ТХАН; $ЛД_{50}$ 3320 мг/кг) поглощается корнями растений, CH_3CCl_2COONa (далапон) – как корнями, так и листьями.

Оба препарата часто используют для осенней подготовки почвы (4–50 кг/га, ТХАН – до 100 кг/га). Нек-рое применение находнт также CHF_2CF_2COONa.

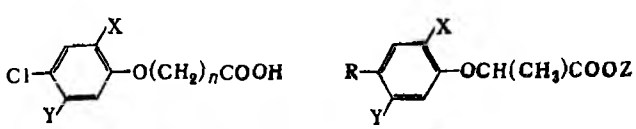
Из арилалифатич. к-т и их производных важны: хлорфенпроп-метнл (бидизин) 4-$ClC_6H_4CH_2CH(Cl)COOCH_3$ – Г. для борьбы с овсюгом; 2,3,6-$Cl_3C_6H_2CH_2COOH$ (фенак); беназолин (VIII; $ЛД_{50}$ 3000 мг/кг) – Г. ауксиноподобного действия, применяемый обычно в смеси с 2,4-дихлорфеноксиуксусной к-той.



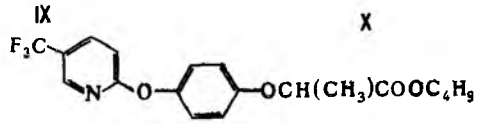
VIII

Арилоксиалканкарбоновые кислоты. В эту весьма важную группу входит ряд системных Г. ауксиноподобного действия ф-л IX–XII; применяют их как до, так и после появления всходов в форме солей или эфиров (первые лучше поглощаются корнями, вторые – надземными частями растений). Главные Г. среди соед. общей ф-лы IX: 2,4-дихлорфеноксиуксусная к-та, или 2,4-Д (X = Cl, Y = H, *n* = 1), и 2М-4Х (X = CH_3, Y = H, *n* = 1), в больших масштабах используемые для уничтожения двудольных сорняков в посевах зерновых культур (0,2–2 кг/га). Для этих же целей служат аналоги 2,4-Д и 2М-4Х с *n* = 3 (соотв. 2,4-ДМ и 2М-4ХМ). Эффективный гербицид 2,4,5-Т (X = Y = Cl, *n* = 1) в СССР и ряде др. страи не разрешен, т. к. при его синтезе возможно образование примеси ядовитого тетрахлордибензо-*п*-диоксина. Соед. ф-лы IX, где *n* – четное число, гербицидной активностью не обладают.

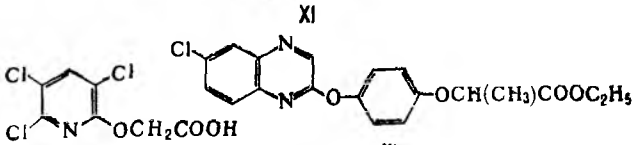
Г. из группы α-феноксипропионовых к-т: 2,4-ДП (ф-ла X, R = X = Cl, Y = Z = H) и 2М-4ХП (X, R = Cl, X = CH_3, Y = Z = H), а также весьма избирательные дихлофоп-метил (иллоксан, X, R = 2,4-$Cl_2C_6H_3O$, X = Y = H, Z = CH_3) и флуазифоп-бутил (XI), уничтожающие овсюг и др. злаковые сорняки в посевах злаковых культур (0,12–1 кг/га). Против злаковых сорняков в посевах широколиственных культур эффективен до- и послевсходовый Г. хинофоп-этил (XIa) при норме расхода 0,05–0,5 кг/га. Действие соед. X, XI, XIa связано с блокированием транспорта ауксинов. Высокоактивен также гетероциклич. арборицид трихлопир (гарлон, XII; $ЛД_{50}$ 713 мг/кг), уничтожающий лиственные деревья в культуре хвойных (1–2 кг/га).



IX X

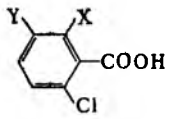


XI

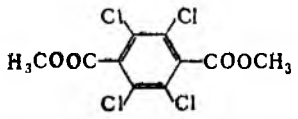


XII XIa

Ароматические и гетероциклические кислоты. Среди ароматич. к-т чаще всего активны соед. общей ф-лы XIII, содержащие в ядре атомы галогена; из них наиб. известен послевсходовый Г. дикамба (баивел Д, X = OCH_3, Y = Cl; $ЛД_{50} \geqslant 1200$ мг/кг), применяемый, как и полидим (трисбен, X = Y = Cl), для борьбы с многолетними сорияками. Используются также производные 2,6-дихлорбеизойной к-ты – нитрил 2,6-$Cl_2C_6H_3CN$ (дихлобенил) и тиоамид 2,6-$Cl_2C_6H_3CSNH_2$ (хлортнамид, префикс). Для обработки томатов и сои применяют амибен (XIII, X = Cl, Y = NH_2), для обработки овощных культур – хлортал-диметил (дактал, XIV).

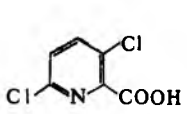


XIII

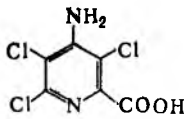


XIV

Высокой гербицидной активностью обладают производные пиколиновой к-ты – лонтрел (XV) и пиклорам (тордон, XVa; $ЛД_{50} \geqslant 1500$ мг/кг). Лонтрел при послевсходовом применении (50–150 г/га) уничтожает сорняки в посевах пшеницы, ячменя и кукурузы, малоизбирательный пиклорам служит для борьбы с глубокоукореняющимися сорняками и древесной растительностью.

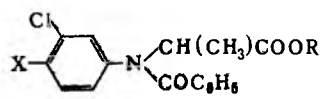


XV



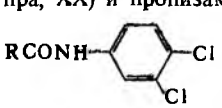
XVa

Производные аминокислот. Производные аланина ф-лы XVI – флампроп-изопропил (суффикс BW, X = F, R = *изо*-C_3H_7; $ЛД_{50}$ 3000 мг/кг) и бензоилпроп-этил (суффикс; X = Cl, R = C_2H_5) применяют как послевсходовые Г. для борьбы с овсюгом в посевах злаков; активность этих соед., более высокая у (–)-изомеров, обусловлена гидролизом до своб. к-т, избирательность – различием в скоростях гидролиза в сорняках и культурных растениях.

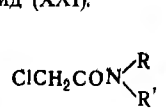


XVI

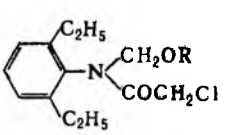
Амиды карбоновых кислот. Наиб. распространенные Г. этой группы – анилиды (XVII) и замещенные амиды монохлоруксусной к-ты (XVIII). Среди XVII особенно важен пропанид (R = C_2H_5; $ЛД_{50}$ 1300 мг/кг), применяемый для обработки риса (3–9 кг/га), среди XVIII – пропахлор (рамрод, R = C_6H_5, R′ = *н*-C_3H_7; $ЛД_{50}$ 1300 мг/кг), используемый в посевах овощных культур и кукурузы, и аллидохлор (рандокс, R = R′ = $CH_2CH{=}CH_2$). По механизму действия амиды обычно отличаются от гербицидных к-т: соед. XVII – контактные послевсходовые Г., ингибирующие фотосинтез, соед. XVIII и XIX – довсходовые Г., ингибирующие, по-видимому, биосинтез гиббереллинов. Гербицидной активностью обладает также ряд 2,6-диалкиланилидов общей ф-лы XIX, особенно алахлор (лассо, R = CH_3, $ЛД_{50}$ 1040 мг/кг), бутахлор (мачете, R = *н*-C_4H_9) и актион (антор, R = $CH_2COOC_2H_5$). Довсходовыми Г. служат дифенамид $(C_6H_5)_2CHCON(CH_3)_2$, напропамнд (девринол, дэпра, XX) и пропизамид (XXI).



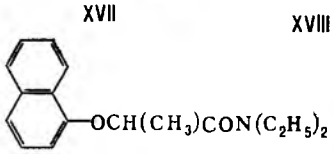
XVII



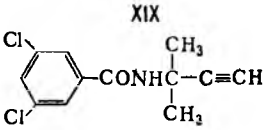
XVIII



XIX

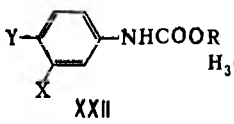


XX

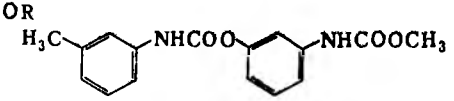


XXI

Карбаматы и тиокарбаматы. Известно несколько Г. из числа N-алкилкарбаматов, однако чаще гербицидную активиость проявляют N-арилкарбаматы, в т. ч. замещенные в положениях 3 и 4 фенильного ядра. Среди этих соед. общей ф-лы XXII, помимо применяемых в ограниченных масштабах ИФК (X = Y = H, R = *изо*-C_3H_7) и хлор-ИФК (X = Cl, Y = H, R = *изо*-C_3H_7), эффективных гл. обр. против однодольных сорняков, известен барбан (карбин, X = Cl, Y = H, R = $CH_2C{\equiv}CCH_2Cl$) – послевсходовый Г. для борьбы с овсюгом в посевах зерновых (0,4–0,6 кг/га). *бис*-Карбамат фенмедифам (бетанал, XXIII; $ЛД_{50}$ 750 мг/кг) часто применяют для послевсходовой обработки свеклы (1–1,5 кг/га); в посевах этой культуры иногда используют также проксимфам $C_6H_5NHCOON{=}C(CH_3)_2$ и асулам 4-$NH_2C_6H_4SO_2NHCOOCH_3$. При послевсходовом применении N-арилкарбаматы действуют как ингибиторы фотосинтеза, при довсходовом – как ингибиторы митоза.



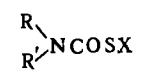
XXII



XXIII

Широкое и разнообразное применение нашли почвенные Г. из группы тиокарбаматов общей ф-лы XXIV, особенно ЭПТК (эптам, R = R′ = C_3H_7, X = C_2H_5; $ЛД_{50}$ 1660 мг/кг) и бутилат (сутан, R = R′ = *изо*-C_4H_9, X = C_2H_5; $ЛД_{50} > 4000$ мг/кг); при обработке кукурузы их обычно используют в виде препаратов эрадикан и сутан-плюс, содержащих добавку антидота (см. *Антидоты для растений*). В посевах риса применяют молинат (ялан, R = R′ = $(CH_2)_6$, X = C_2H_5), сои – вернолат (вернам, R = R′ = X = C_3H_7), сахарной свеклы – циклоат (ронит, R = X = C_2H_5, R′ = циклогексил), для борьбы со злаковыми сорняками в посевах зерновых и др. культур – триаллат (R = R′ = *изо*-C_3H_7, X = $CH_2CCl{=}CCl_2$; $ЛД_{50} \geqslant 1470$ мг/кг; норма расхода 0,8–1,6 кг/га).

Производные мочевины. Среди соед. этой весьма важной группы Г. активность чаще всего проявляют трехзамещенные производные ф-л XXV – XXVIII. Особенно многочисленны соед. XXV; их избирательность и спектр действия существенно зависят от характера заместителей в фенильном ядре (см. табл.).



XXIV

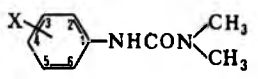
ГЕРБИЦИДЫ – ПРОИЗВОДНЫЕ МОЧЕВИНЫ ФОРМУЛЫ XXV

Название		Заместители		Основные обрабатываемые с.-х. культуры
активного вещества	торгового препарата	в положении 3	в положении 4	
Флуометурон*	Которан	CF_3	—	Хлопчатник (довсходовая обработка)
Диурон**	—	Cl	Cl	То же
Изопротурон	—	—	*изо*-C_3H_7	Зерновые культуры
Хлортолурон	Дикуран	Cl	CH_3	То же
Метоксурон	Дозанекс	Cl	OCH_3	Морковь
Хлороксурон	Теиоран	—	*п*-ClC_6H_4O	То же
Дифеноксурои	Лиронион	—	*п*-$CH_3OC_6H_4O$	Лук
Моиурон	—	—	Cl	Садовые культуры, виноград
Тиохлорметил	Клерцид	Cl	SCF_2Cl	Рис
Фенурои	—	—	—	Глубокоукореняющиеся сорняки, деревья, кустарники (с целью их уничтожения)

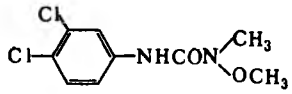
* $ЛД_{50}$ 1515 мг/кг; ** $ЛД_{50}$ 3400 мг/кг.

Трехзамещенное производное мочевины линурон (XXVI) – один из важнейших Г. для обработки сои, кукурузы, картофеля (1–3 кг/га). Гербицидной активностью обладают также мн. аналоги XXV, содержащие вместо одной CH_3-группы др. алкильный радикал или вместо фенила – др. карбо- или гетероциклич. остаток (иапр., циклооктил, 5-*трет*-бутил-2-изоксазолил). Так, метабензтиазурон (трибунил, XXVII, R = CH_3) – Г. для до- или послевс-

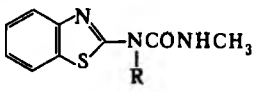
ходовой обработки зерновых; тиадиазолилмочевины общей ф-лы XXVIII (R = *трет*-C_4H_9, CF_3, $C_2H_5SO_2$ и др.)–высокоактивные Г. сплошного действия.



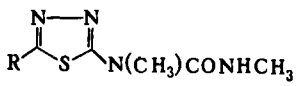
XXV



XXVI

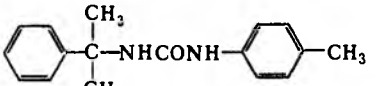


XXVII

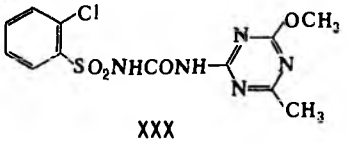


XXVIII

Четырехзамещенные производные мочевины проявляют активность лишь в том случае, когда один из заместителей легко отщепляется. Среди двузамещенных мочевин известен ряд Г.: дихлоральмочевина $[CCl_3CH(OH)NH]_2CO$–старейший легкодоступный Г., используемый в посевах свеклы; более эффективный для этой культуры бензтиазурон (мерпелан, XXVII, R = H); димурон (XXIX), применяемый в посевах риса. Хлорсульфурон (глин, XXX), содержащий триазиновую группировку,– новый и пока самый высокоактивный из всех известных Г. Его доза при обработке зерновых культур в полевых условиях составляет всего 5–60 г/га (обычно 10–20 г/га), т.е. он примерно в 100 раз более активен, чем 2,4-Д. Хлорсульфурон ингибирует деление и рост клеток чувствительных к нему растений и не влияет на фотосинтез и дыхание растений. При за-



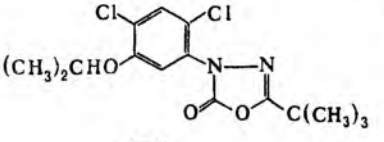
XXIX



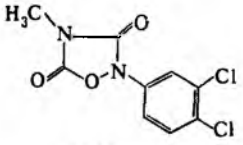
XXX

мене атома Cl в ф-ле XXX на $COOCH_3$-группу получен Г. метсульфуронметил, активный даже в дозе 4–8 г/га; при замене триазинового цикла на пиримидиновый также получаются высокоактивные Г.

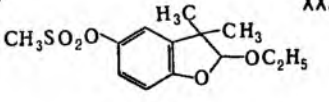
Пятичленные гетероциклические соединения. Среди большого числа этих соед. (1,3-оксазолидиндионов, замещенных пиразолов, имидазолов, бензотиадиазолов и др.), обладающих гербицидной активностью, число в-в, применяемых на практике, сравнительно невелико. Так,



XXXI



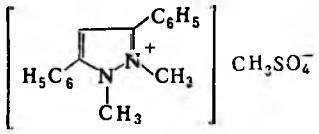
XXXII



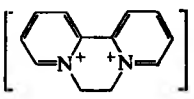
XXXIII

оксадиазон (ронстар XXXI; $ЛД_{50}$ > 8000 мг/кг) используют для обработки сои, риса (0,75–1 кг/га) и др.; метазол (XXXII)–для довсходовой обработки хлопчатника и картофеля; этофумезат (нортрон, XXXIII; $ЛД_{50}$ > 6000 мг/кг)–в посевах свеклы. Дифензокват-метилсульфат (авендж, XXXIV)–послевсходовый Г. для борьбы с овсюгом в посевах зерновых (0,8–1,5 кг/га), проявляющий также фунгицидное действие.

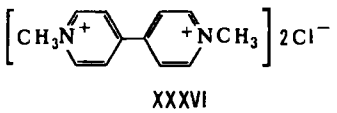
Шестичленные гетероциклические соединения. Среди этих соед. с одним гетероатомом (помимо упоминавшихся выше трихлопира XII, лонтрела XV и пиклорама XVa) широко известны соли 2,2'- и 4,4'-дипиридилия–быстродействующие контактные Г. Дикват-дибромид (реглон, XXXV; $ЛД_{50}$ 282 мг/кг) эффективен гл. обр. против двудольных растений и нередко применяется также, как десикант; паракват-дихлорид (грамоксон, XXXVI; $ЛД_{50}$ 150 мг/кг)–Г. сплошного действия; в почве он быстро разлагается, не мешая развитию культур, высеваемых после обработки. Поэтому паракват (а отчасти и дикват) пригоден для т. наз. беспахотного земледелия в районах, где почва подвержена ветровой эрозии. В СССР паракват не разрешен из-за его токсичности.



XXXIV

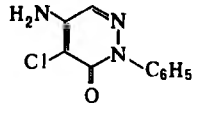


XXXV

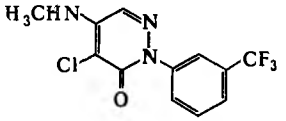


XXXVI

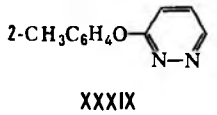
Важнейшие Г. среди шестичленных гетероциклов с двумя гетероатомами–производные пиридазинов и пиримидинов. Из пиридазинов наиб. известен хлоридазон (феназон, пирамин, XXXVII; $ЛД_{50}$ > 2000 мг/кг), используемый для довсходовой обработки свеклы. Этот Г.–ингибитор фотосинтеза; в растениях свеклы он дезактивируется, образуя N-гликозиды. Близкий к нему по структуре норфлуразон (зориал, XXXVIII) находит применение в хлопководстве. Кредазин (XXXIX)–Г. для обработки томатов и земляники, пиридат (XL)–послевсходовый контактный Г. для обработки зерновых.



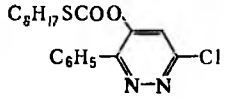
XXXVII



XXXVIII

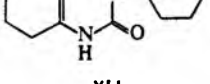


XXXIX

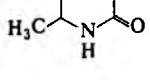


XL

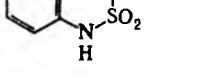
Из мн. производных пиримидина, обладающих гербицидной активностью, практич. применение нашли лишь соед. из группы пиримидиндионов (урацилов), в частности ленацил (гексилур, XLI; $ЛД_{50}$ > 11 000 мг/кг)–довсходовый Г. для обработки свеклы (0,8–1,6 кг/га), а также соед. общей ф-лы XLII: бромацил (X = Br, R = *втор*-C_4H_9) и тербацил (X = Cl, R = *трет*-C_4H_9), используемые как Г. сплошного действия.



XLI



XLII

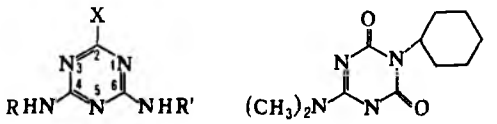


XLIII

Из шестичленных гетероциклич. соед. с тремя гетероатомами (помимо триазинов, рассматриваемых ниже) важен бентазон (базагран, XLIII; $ЛД_{50}$ 1100 мг/кг), применяемый в виде водорастворимой Na-соли для послевсходовой обработки зерновых (1–2 кг/га).

Триазины. *сим*-1,3,5-Триазины – крупнейшая группа Г. по масштабам мирового произ-ва Гербицидной активностью обладают соед., содержащие алкиламиногруппы в положениях 4 и 6 и галоген, метилтио- или метоксигруппы – в положении 2. Из соед. общей ф-лы XLIV, в к-рых X = Hal, наиб. важны атразин (R = C_2H_5, R′ = *изо*-C_3H_7) и симазин (R = R′ = C_2H_5; $ЛД_{50}$ 1390 мг/кг), используемые для довсходовой обработки кукурузы (1,5–4 кг/га) и др. культур, а также цианазин [бладекс, R = C_2H_5, R′ = $C(CH_3)_2CN$] – до- и послевсходовый Г. для кукурузы, бобовых и зерновых культур.

2-Метилтиопроизводные *сим*-триазинов (XLIV, X = SCH_3) выгодно отличаются от других Г. этой группы более широким спектром действия, большей избирательностью и не слишком большой персистентностью в почве. Наиб. распространение получил прометрин (R = R′ = *изо*-C_3H_7; $ЛД_{50}$ > 3000 мг/кг), применяемый в культурах хлопчатника, подсолнечника, картофеля, моркови и др. (1,5–2,5 кг/га). В посадках капусты часто применяют десметрин (семерон, R = CH_3, R′ = *изо*-C_3H_7), а также его аналог – 2-метилтио-4-азидо-6-изопропиламино-1,3,5-триазин (азипротрин). Важное значение в хлопководстве приобрел дипропетрин (котофор, X = SC_2H_5; R = R′ = *изо*-C_3H_7). Нек-рое применение находят и 2-метокситриазины (X = OCH_3), избирательность к-рых меньше, чем у др. *сим*-триазинов.

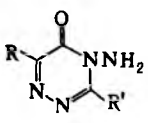


XLIV

XLV

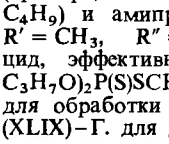
Гербицидная активность производных *сим*-триазинов обусловлена гл. обр. ингибированием фотосинтеза; дезактивация этих Г. в почве и растениях связана обычно с гидролизом до неактивных 2-гидроксипроизводных (X-OH).

Активностью обладают также и нек-рые тетрагидро-*сим*-триазины, в частности гексазинон (велпар, XLV) – Г. сплошного действия, применяемый на незасеваемых площадях (2–13 кг/га) и в лесном хозяйстве. Известен ряд избирательных Г. и среди производных 1,2,4-триазина общей ф-лы XLVI, важнейшие из к-рых: метрибузин (зенкор, R = *трет*-C_4H_9, R′ = SCH_3; $ЛД_{50}$ > 1100 мг/кг), применяемый для довсходовой обработки картофеля (1–1,5 кг/га) и послевсходовой обработки томатов, сои, а также метамитрон (голтикс, R = C_6H_5, R′ = CH_3) – до- и послевсходовый Г. для свеклы (3–5 кг/га).

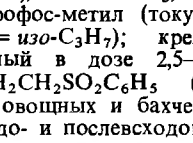


XLVI

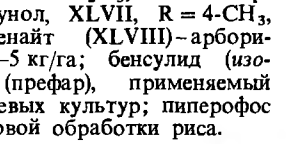
Органические соединения фосфора и мышьяка. Среди фосфорорг. соед наиболее важным является глифосат $(HO)_2P(O)CH_2NHCH_2COOH$ (раундап; $ЛД_{50}$ 4320 мг/кг) – системный Г. сплошного действия, быстро разлагающийся в почве и применяемый в виде изопропиламмониевой соли для борьбы с глубокоукореняющимися и многолетними сорняками (1–1,5 кг/га) в период вегетации; используются также бутамифос (кремарт, XLVII), R = 5-CH_3, R′ = C_2H_5, R″ = *втор*-C_4H_9) и амипрофос-метил (токунол, XLVII, R = 4-CH_3, R′ = CH_3, R″ = *изо*-C_3H_7); кренайт (XLVIII) – арборицид, эффективный в дозе 2,5–5 кг/га; бенсулид (*изо*-$C_3H_7O)_2P(S)SCH_2CH_2SO_2C_6H_5$ (префар), применяемый для обработки овощных и бахчевых культур; пиперофос (XLIX) – Г. для до- и послевсходовой обработки риса.



XLVII

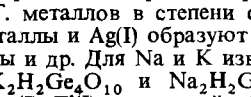


XLVIII



XLIX

Наряду с глифосатом применение нашел контактный Г. сплошного действия – глуфосинат аммония (L) – норма расхода 0,15–1,2 кг/га.



К мышьякорг. Г. относятся, напр., метиларсонаты натрия и аммония, Na-соль какодиловой к-ты. В СССР и Зап Европе эти Г. не применяют из-за их высокой токсичности

Уничтожение растений с помощью хим. средств известно с 19 в., когда при прокладке дорог и расчистке пром. площадок в кач-ве Г. сплошного действия использовали в больших дозах дешевые неорг. соли, серную к-ту, отходы нефтяной, коксохим. и горнорудной пром-сти. В нач. 20 в у нек-рых в-в (напр., медного купороса, серной к-ты и особенно 4,6-динитро-*о*-крезола) была отмечена избирательность действия. Широкое и быстрое распространение Г. получили после открытия в 1942–45 свойств 2,4-дихлорфеноксиуксусной к-ты, не утратившей своего значения.

Использование Г. в с.х.-ве, особенно в промышленно развитых странах, оказало огромное влияние на агротехнику возделывания многих культур в условиях нехватки рабочей силы.

Мировое произ-во Г. постоянно расширяется, напр. в США в 1980 оно превысило 300 тыс. т (в расчете на действующее в-во). Мировой ассортимент Г. насчитывает св. 200 действующих в-в (без учета их смесей), ок. 100 в-в разрешено к применению в СССР на 1982–85.

Продажа и применение Г. во всех странах допускаются лишь с разрешения компетентных государств органов на основании данных, подтверждающих эффективность Г., его безопасность для людей, животных и объектов окружающей среды. При этом регламентируются правила транспортировки, хранения и применения Г. Допустимые остатки Г. в продуктах питания и фураже строго нормируются и контролируются органами Госсанинспекции. Неправильное применение Г. может загрязнить почву и водоемы, вызвать гибель растений и животных, нарушить биол. связи в биогеоценозах.

Лит Мельников Н Н, Баскаков Ю А., Химия гербицидов и регуляторов роста растений, М, 1962, Мельников Н Н, Химия и технология пестицидов, М, 1974, его же, «Успехи химии», 1976, т 45, в 8, с 1473–504, Баскаков Ю А, «Ж Всес хим. о-ва им Д И Менделеева», 1978, т 23, № 2, с 149–59 1984, т 29, № 1, с 22–39, Chemie der Pflanzenschutz- und Schadlingsbekampfungsmittel Hrsg von R Wegler, Bd 2, B – [u a], 1970, S 172–393, Bd 5, 1977, S 3–752, Bd 8, 1982, S 1–445, Herbicides chemistry, degradation and mode of action, ed by P C Kearney, D D Kaufman, 2 ed, v 1–2, N Y, 1975–76, Pflanzenschutz und Schadlingsbekampfung Hrsg von K H Buchel, Stuttg, 1977, Fedtke C, Biochemistry and physiology of herbicide action, B, 1982.

Н Н Мельников, Г С Швиндлерман

ГЕРМАНА́ТЫ, соли не полученных в своб состоянии кислородных к-т Ge(IV): метагерманиевой H_2GeO_3, ортогерманиевой H_4GeO_4, дигерманиевой $H_2Ge_2O_5$, тетрагерманиевой $H_2Ge_4O_9$, пентагерманиевой $H_2Ge_5O_{11}$, нонагерманиевой $H_4Ge_9O_{20}$ и др. Наиб. распространены орто- и метагерманаты.

Г. с координац. числом германия 4, как правило, изоморфны соответствующим силикатам. В основе структуры ортогерманатов лежат тетраэдры GeO_4, метагерманатов – шестичленные кольца Ge_3O_9 или тетраэдры, объединенные в цепи. Г. с координац. числом германия 6 построены из октаэдров GeO_6. Структура соед., в к-рых Ge имеет координац. числа как 6, так и 4, включает сочлененные общими вершинами или ребрами октаэдры и тетраэдры.

Наиб. изучены Г. металлов в степени окисления +1 и +2. Щелочные металлы и Ag(I) образуют мета-, орто-, тетра-, нонагерманаты и др. Для Na и K известны также дигидрогерманаты $K_2H_2Ge_4O_{10}$ и $Na_2H_2GeO_4 \cdot 6H_2O$. Щелочные металлы, Ag(I), Tl(I) и аммоний образуют германиевые цеолиты $M_3HGe_7O_{16} \cdot 4H_2O$. В цеолитах (устойчивы до 800 °C) присутствуют атомы германия с координац. числами 4 и 6. Для Na и K получены также пероксогерманаты $M_2GeO_3 \cdot 2H_2O_2 \cdot 2H_2O$ и $M_2Ge_2O_5 \cdot 2H_2O_2 \cdot H_2O$.

Металлы в степени окисления +2 образуют орто-, мета-, ди- и тетрагерманаты. Известны также Г. составов: $3MO \cdot GeO_2$, где M – Ca, Ba, Zn, Pb; $2MO \cdot 3GeO_2$, где M – Ca, Pb; $6PbO \cdot GeO_2$, $5PbO \cdot 3GeO_2$, $PbO \cdot 3GeO_2$ и $4MgO \cdot GeO_2$. Из холодных р-ров солей M(II) и GeO_2 (или Na_2GeO_3) осаждаются гидратированные аморфные осадки состава $mMO \cdot GeO_2 \cdot xH_2O$, где $m = 1,2$ или 3, из горячих р-ров – кристаллич. гидрогерманаты, напр. $BaH_2GeO_4 \cdot 4H_2O$ и SrH_2GeO_4. Магний и никель образуют Г. типа серпентина $M_3Ge_2O_5(OH)_4$ и талька $M_3Ge_4O_{10}(OH)_2$.

Для мн. металлов в степени окисления +2 наиб. устойчивы ортогерманаты, образующиеся при нагр. других Г. Для них, а также для метагерманатов характерен полиморфизм.

Элементы в степени окисления +3 образуют ортогерманаты и Г. составов M_2GeO_5, $M_2Ge_2O_7$, $La_2O(GeO_4)$, $La_2(GeO_3)_3$, $6Bi_2O_3 \cdot GeO_2$, $Fe_2O_3 \cdot 4GeO_2$ (т. пл. 1200 °C), $2Fe_2O_3 \cdot 3GeO_2$ (т. пл. 1335 °C с разл.). Метагерманат La устойчив до т-ры плавления (1600 °C), выше к-рой разлагается на пирогерманат La и GeO_2. Г. остальных РЗЭ более тугоплавки (т. пл. > 1730 °C). Из водных р-ров GeO_2 и $M(OH)_3$ осаждаются аморфные гидратированные Г., в к-рых соотношение $M_2O_3 : GeO_2$ составляет 1 : 1 или 1 : 2 (M – Al, Fe), 1 : 3 (Fe), 1,5 : 1 (Al), 2 : 1 (La).

Элементы в степени окисления +4 образуют ортогерманаты, а Zr и Hf – также соед. M_3GeO_8.

Получены Г., содержащие в молекуле неск. хим. элементов, отличающихся степенью окисления; их структура аналогична структуре соответствующих силикатов – полевых шпатов, сподумена, монтмориллонита, пермутита и др. Наиб. практич. значение имеют германиевые гранаты $A_3B_2Ge_3O_{12}$, где A – Ca, Mg, Zn, Fe и др., B – Al, Nb, Ga, Sn, РЗЭ и др. Гранаты обладают св-вами диэлектриков; их используют в электронно-вычислит. устройствах, магн. интегральных схемах (в осн. в кач-ве подложек).

Из GeO_2 и оксидов металлов получают германиевые стекла. Для стекол на основе оксидов Ba, Ti и Pb n_D^{20} от 1,86 до 1,99 при λ 6 мкм, для германиево-фосфатно-титановых – коэф. пропускания ок. 80% при λ 0,5–0,7 мкм. Стекла на основе GeO_2, PbO, ZnO_2, Al_2O_3 (или La_2O_3) сильно поглощают рентгеновское излучение. Германиевые стекла используют для изготовления призм, кювет, окошек, фильтров в оптич. приборах, электродов, терморезисторов, для защиты от рентгеновского излучения.

Г. щелочных металлов существенно лучше раств. в воде, чем остальные. Для соединений щел.-зем. металлов р-римость тем выше, чем больше ат. масса металла (р-римость Mg_2GeO_4 ~ 0,016 г/л). Германаты РЗЭ практически не раств. в воде и 0,1 н. р-ре NaOH. Минер. к-тами все Г., как правило, разлагаются. Гидрогерманаты, а также гидраты Г. при иагр. отщепляют воду с образованием безводных солей.

Общий метод получения безводных Г. – спекание (реже сплавление) смеси GeO_2 с соответствующим оксидом или карбонатом металла. Процесс ускоряется при замеие 3–5% оксида или карбоната металла иа его фторид. Гидраты Г. и гидрогерманаты получают: осаждением из водных р-ров, содержащих GeO_2 или Г. щелочного металла и соль соответствующего элемента; гидролизом безводных Г.; гидротермальным синтезом.

Наиб. важные Г. описаны ниже.

Г. свинца $Pb_5Ge_3O_{11}$ – белые кристаллы, гексагон. решетка ($a = 1,0251$ нм, $c = 1,0685$ нм); т. пл. 740 °C; не раств. в воде и органических растворителях. Получают сплавлением GeO_2 с $PbCO_3$. Используют как материал для детекторов в ИК-спектрометрах, акусто- и оптоэлектронных приборах.

Г. висмута $Bi_{12}GeO_{20}$ (германосилленит) – белые кристаллы, кубич. решетка ($a = 1,0145$ нм); т. пл. 923 °C; не раств. в воде; сегнетоэлектрик. Получают сплавлением GeO_2 с Bi_2O_3. Используют как материал для модуляторов света, звукопроводов в акустоэлектронных устройствах.

Метагерманат натрия Na_2GeO_3 – белые кристаллы, ромбич. решетка ($a = 0,622$ нм, $b = 1,087$ нм, $c = 0,492$ нм, $z = 4$); т. пл. 1060 °C; плотн. 3,31 г/см^3; раств. в воде; гигроскопичен; обладает сильным двойным лучепреломлением. Получают сплавлением Na_2O с GeO_2. Используют для синтеза др. соед. Ge.

Гидрогерманат натрия $Na_2H_2GeO_4 \cdot 6H_2O$ – белые кристаллы, ромбич. решетка ($a = 0,652$ нм, $b = 1,737$ нм, $c = 0,847$ им); т. пл. 85 °C; плотн. 2,05 г/см^3; раств. в воде (259 г/л при 25 °C); поглощает из воздуха CO_2; слабо гигроскопичен. Получают выпариванием водиого р-ра Na_2GeO_3, содержащего NaOH. Используют для сиитеза др. соед. Ge, в частиости его гидролизом получают цеолит $Na_3HGe_7O_{16} \cdot 4H_2O$, к-рый применяют как катализатор поликоиденсации этилентерефталата.

Г. магния Mg_4GeO_6 – белые кристаллы, гексагон. решетка ($a = 1,1773$ нм, $c = 1,4448$ нм); при ~ 1500 °C диссоциирует на Mg_2GeO_4 и MgO; показатели преломления: 1,740 (для обыкновенного луча) и 1,755 (для необыкиовениого). Получают спеканием при 1150 °C стехиометрич. кол-в GeO_2 с MgO (или $MgCO_3$). Используют как компонент фосфоров.

Г. типа $2BaO \cdot MO \cdot 2GeO_2 \cdot xPbO$ (M – Mg, Zn) – компоненты люмииофоров. Используются, напр., для цветиой печати.

Лит. см. при ст. *Германий.* *М. Я. Штирт.*

ГЕРМАНИЙ (от лат. Germania – Германия, в честь родины К. А. Винклера; лат. Germanium), Ge, хим. элемент IV гр. периодич. системы, ат. н. 32, ат. м. 72,59. Прир. Г. состоит из четырех стабильных изотопов с мас. ч. 70 (20,52%), 72 (27,43%), 73 (7,76%), 74 (36,54%) и 76 (7,76%). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $2,35 \cdot 10^{-28}$ м^2. Конфигурация внеш. электронной оболочки $4s^24p^2$; степень окисления +4 (наиб. устойчива), +3, +2 и +1; энергия ионизации при последоват. переходе от Ge^0 к Ge^{4+} соотв. 7,900, 15,9348, 34,22, 45,70 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,8; атомный радиус 0,139 нм, ионный радиус (в скобках указаны координац. числа) для Ge^{2+} 0,087 нм (6), для Ge^{4+} 0,053 нм(4), 0,067 нм(6).

Содержание Г. в земной коре $1,5 \cdot 10^{-4}$% по массе. Относится к рассеянным элементам. В природе в своб. виде не встречается. Содержится в виде примеси в силикатах, осадочных железных, полиметаллич., никелевых и вольфрамовых рудах, углях, торфе, нефтях, термальных водах и водорослях. Важнейшие минералы: германит $Cu_3(Ge, Fe, Ga)(S, As)_4$ (6,2–10,2% Г.), аргиродит Ag_8GeS_6 (3,65–6,93%), рениерит $Cu_3(Fe, Ge, Zn)(S, As)_4$ (5,46–7,80%), плюмбогерманит $(Pb,Ge,Ga)_2SO_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (8,18%). В США, Италии, ФРГ и нек-рых др. странах осн. источник Г. – побочные продукты переработки медно-свинцово-цинковых сульфидных руд, в Заире и Намибии – полиметаллич. руды. В золе бурых углей содержится от 0,0005 до 0,34% Г., в золе каменных углей – от 0,001 до 1–2% Г.

Свойства. Компактный Г. – в-во серебристого цвета с металлич. блеском; кристаллич. решетка устойчивой модификации Ge I – кубич. гранецентрированная типа алмаза ($a = 0,566$ нм). При высоких давлениях Ge I переходит в др. модификации (см. табл.), к-рые, по сравнению с ним, отличаются бо́льшими плотностью и электрич. проводимостью.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МОДИФИКАЦИИ ГЕРМАНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Модификация	Условия перехода из модификации Ge I		Кристаллич. решетка	Параметры решетки		z
	т-ра, °C	давление, МПа		a, нм	c, нм	
Ge II	20	~ 900	Тетрагон. типа β-Sn	0,4884	0,2692	4
Ge III	20	250–900	Объемноцентрированная тетрагон.	0,593	0,698	12
Ge IV	– 80	~ 900	Объемноцентрированная кубич.	0,695	—	2

При конденсации пара Г. на пов-сти с т-рой 100–370 °С образуется аморфный Г., к-рый при 250 °С и обычном давлении или при 20 °С и давл. 600 МПа превращ. в Ge I. Т. пл. 938,25 °С, т. кип. 2850 °С; плотн. 5,33 г/см^3; C_p^0 23,32 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 37,3 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 369,04 кДж/моль; S^0_{298} 31,09 Дж/(моль·К); давление пара 0,665 Па (938 °С); температурный коэф. линейного расширения $6{,}1\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$ (273–603 К) и $6{,}6\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$ (573–923 К); теплопроводность 5,62 Вт/(м·К); γ 0,6 Н/м (ок. т-ры плавления). Г. диамагнитен. Обладает полупроводниковыми св-вами; ширина запрещенной зоны 0,66 эВ (300 К); ρ 0,47 Ом·м (300 К); концентрация носителей тока с собств. проводимостью $2\cdot10^7$ м$^{-3}$ (300 К); при 300 К подвижность электронов 0,39 м^2/(В·с), дырок – 0,19 м^2/(В·с). Для получения Г. с дырочной проводимостью используют легирующие добавки B, Al, Ga, In, с электронной – P, As, Sb.

Г. хрупок: не поддается холодной и горячей обработке давлением до ~ 550 °С, выше этой т-ры становится пластичным. Твердость по минералогич. шкале 6,0–6,5 (его распиливают на пластины с помощью алмазного или металлич. диска с применением абразива). Прозрачен для ИК-света при длинах волны $\lambda > 2$ мкм, показатель преломления 4,0102–4,0010 (при λ от 2,06 до 16,00 мкм), 3,4 (λ = = 550 мкм) и 4,1 (λ = 690 мкм); коэф. отражения света с λ = 1–10 мкм – 36–39%.

Г. устойчив к действию воздуха, воды, O_2, соляной к-ты и разб. H_2SO_4, медленно взаимод. с конц. H_2SO_4. Реагирует с царской водкой и HNO_3 с образованием на пов-сти пленки GeO_2. Слабо взаимод. с р-рами едких щелочей, в присут. H_2O_2 – легко, при этом образуются соли *германаты*. Выше 700 °С быстро окисляется на воздухе до GeO_2, в токе O_2 или CO_2 – до *германия оксидов* GeO и GeO_2. Образует с S при 600–700 °С GeS, при 1000–1100 °С – GeS_2, с Se при ~ 500 °С – GeSe. Легко взаимод. с галогенами, давая тетрагалогениды (см. *Германия галогениды*). С N_2, Si, H_2 и C не реагирует. Известны летучие германоводороды Ge_nH_{2n+2}, а также нитрид. Образует *германийорганические соединения*.

С более электроположит. элементами Г. образует германиды двойные (напр., FeGe, Cu_3Ge) и тройные (напр., MnAlGe) – хрупкие твердые в-ва с металлич. блеском. Большинство имеет высокие т-ры плавления; наиб. тугоплавкие – Zr_5Ge_3 (т. пл. 2330 °С), Hf_5Ge_3 (2200 °С), Th_3Ge_2 (2000 °С). Многие обладают металлич. проводимостью, для нек-рых характерны высокие т-ры перехода в сверхпроводящее состояние (напр., 6,0 К для V_3Ge и 6,9 К для Nb_3Ge). Среди германидов есть полупроводники (напр., Mg_2Ge), ферромагнетики (напр., Mn_5Ge_3). Германиды щелочных и щел.-зем. металлов окисляются на воздухе, гидролизуются водой, разлагаются к-тами; более стойки к действию агрессивных сред соед. переходных металлов. Получают германиды в осн. спеканием или сплавлением элементов, а также электролизом расплавов, восстановлением оксидов и др. способами. Нек-рые германиды – перспективные полупроводниковые и магн. материалы, материалы для термоэлементов и ядериой техники, упрочнители сплавов.

Наиб. практически важным соед. Г. – оксидам и галогенидам посвящены специальные статьи. Ниже приводятся сведения о нек-рых др. соед. этого элемента.

Моносульфид GeS – темно-серые кристаллы; т. пл. 658 °С; плотн. 4,01 г/см^3; $\Delta H^0_{обр}$ – 73,40 кДж/моль; не взаимод. с водой; реагирует с разб. неорг. к-тами и р-рами щелочей. Получают взаимод. Ge с S при 600–700 °С, восстановлением GeS_2 водородом, р-цией H_2S с солями Ge(II). GeS – полупроводниковый материал.

Дисульфид GeS_2 – белое аморфное (получают осаждением H_2S из кислых р-ров $GeCl_4$) или кристаллич. (образуется при взаимод. S и Ge при 1000–1100 °С) в-во; т. пл. 840 °С; плотн. 2,94 г/см^3; $\Delta H^0_{обр}$ – 150,06 кДж/моль; водой гидролизуется, реагирует с соляной к-той и р-рами щелочей, с $(NH_4)_2S$ образует $(NH_4)_6Ge_2S_7$. Дисульфид Г. – перспективный полупроводниковый материал.

Селенид GeSe – темно-коричневые кристаллы; т. пл. 670 °С (с разл.); не взаимод. с водой; окисляется HNO_3. Получают взаимод. Ge с Se при 500 °С в атмосфере CO_2 с послед. плавлением продукта р-ции и быстрым охлаждением. Обладает полупроводниковыми св-вами.

Теллурид GeTe – сероватые кристаллы с металлич. блеском; т. пл. 725 °С; не взаимод. с водой; разлагается царской водкой и смесью соляной к-ты с H_2O_2. Получают сплавлением Ge с Te. Обладает полупроводниковыми св-вами, выше 375 °С – ярко выраженными термоэлектрич. св-вами. Компонент сплавов с Mn, Cr и др.

Гидрид GeH_4 – бесцв. газ; т. пл. – 165 °С, т. кип. – 88,5 °С; т. разл. ок. 300 °С; раств. в воде и полярных орг. р-рителях. Получают взаимод. GeO_2 с водным р-ром $Na[BH_4]$. Применяют для получения полупроводникового Г.

Нитрид Ge_3N_4 – бесцв. или светло-желтые кристаллы; т. разл. ок. 1400 °С, начинает выделять N_2 ок. 450 °С; плотн. 5,25 г/см^3; диамагнитен; не взаимод. с водой, р-рами щелочей и разб. к-тами. Получают действием NH_3 на Ge или GeO_2.

Получение. В кач-ве сырья для получения Г. используют побочные продукты переработки руд цветных металлов, золу от сжигания углей, нек-рые продукты коксохим. произва (напр., смолы и надсмольные воды). Германийсодержащее сырье обогащают методами флотации, магнитным или др., а затем выделяют концентрат Г. При пирометаллургич. способе процесс обычно проводят при 800–1800 °С в восстановит. атмосфере (CO, H_2) в присут. S (или H_2SO_4, сульфатов щелочных или щел.-зем. металлов); Г. частично или полностью переходит в газовую фазу в виде GeO, GeO_2, GeS, GeS_2, Ge, к-рые улавливают вместе с др. летучими компонентами и пылью.

Содержащие Г. пыли, получающиеся при переработке руд цветных металлов, обычно выщелачивают разб. р-ром H_2SO_4. Из р-ров выделяют концентрат Г. (соосаждением с др. элементами, напр. с Fe в виде $Fe(OH)_3$ при pH 4,8–5,4), к-рый затем сушат, обжигают, обрабатывают конц. соляной к-той и извлекают образовавшийся $GeCl_4$ дистилляцией. Из сернокислых р-ров Г. извлекают также методом ионного обмена с использованием в кач-ве элюента соляной к-ты. Солянокислый р-р подвергают дистилляции с получением $GeCl_4$ либо растворенный тетрахлорид гидролизуют р-ром щелочи до GeO_2.

При переработке коксующихся углей Г. частично (5–10%) попадает в смолу и надсмольную воду, откуда его извлекают в виде комплекса с таннином, затем его сушат и обжигают (400–500 °С); при этом получают концентрат, содержащий 30–40% Г., из к-рого выделяют Г. в виде $GeCl_4$. При сжигании углей или их газификации Г. возгоняется вместе с летучими частями золы. Золу подвергают восстановит. плавке с флюсом и коллектором Г. – CuO или Fe_2O_3. Полученный сплав Cu или Fe с Г. растворяют в водном р-ре $FeCl_3$ в токе Cl_2, подкисляют р-р H_2SO_4 и извлекают Г. в виде $GeCl_4$. По др. способу пыль сплавляют с NaOH, плав выщелачивают водой, очищают р-р от примесей Al и Si и выделяют образовавшийся в результате гидролиза GeO_2.

Из золы, богатой Г. (более 1%), его извлекают также обработкой 31%-ной соляной к-той при 105–110 °С. Применяют также метод, по к-рому золу, содержащую менее 1% Г., подвергают пирометаллургич. обработке в электрич. или циклонных печах; сублимат выщелачивают конц. HCl либо разб. H_2SO_4, из р-ра Г. выделяют соосаждением, ионным обменом, цементацией или др. способами.

Для получения Г. техн. $GeCl_4$ очищают ректификацией в кварцевых колоннах, экстракцией соляной к-той, термодиффузией, направленной кристаллизацией и др. методами. После этого $GeCl_4$ гидролизуют чистой водой при 20–30 °С; полученный GeO_2 промывают водой и сушат спиртом или токами СВЧ и восстанавливают до Г. водородом при 600–700 °С. Порошкообразный Г. при 1000–1050 °С сплавляют. Рафинируют Г. методами зонной плавки и на-

правленной кристаллизации. Монокристаллы выращивают по методам Чохральского или Степанова. В процессе выращивания Г. легируют спец. добавками (Sb, Ga, As, Si и др.), регулируя те или иные его св-ва. Производится Г. полупроводниковой чистоты с содержанием примесей 10^{-3} – 10^{-4}%; чистоту Г. определяют по величине и знаку эдс Холла или с помощью нейтронно-активационного анализа.

Определение. Гравиметрически Г. определяют: в виде GeO_2, образующегося при прокаливании GeS_2, получаемого осаждением сероводородом из солянo- или сернокислых р-ров соед. Ge^{4+}; в виде $MgGeO_3$; в виде гидроксихинолиниевой соли германомолибденовой к-ты $(C_9H_7NO)_4 \cdot H_4[Ge(Mo_2O_7)_6]$. Г. определяют также алкалиметрически в присут. пирокатехина или пирогаллола, образующих с соед. Ge^{4+} растворимые комплексные двухосновные к-ты (индикатор бромкрезоловый пурпуровый). При комплексонометрич. определении Г. избыток комплексона (двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты) после взаимод. с Ge^{4+} оттитровывают р-ром $ZnSO_4$ в присут. ксиленолового оранжевого в кач-ве индикатора при pH 5,2–6,1. Определению Г. данным методом мешают щел.-зем., тяжелые и цветные металлы. Наиб. чувствительный метод определения малых кол-в Г.–фотометрический с помощью фенилфлуорона в солянокислой или сернокислой среде. Отделение Г. от мешающих элементов осуществляется дистилляцией $GeCl_4$ из 6 М соляной к-ты в присут. H_3PO_4 или его экстракцией CCl_4 из 8–9 М соляной к-ты.

Качественно Г. обнаруживают с помощью эмиссионного спектрального анализа (источник возбуждения – дуга), а также по цветным р-циям, напр. по образованию ярко-желтой германомолибденовой к-ты $H_8[Ge(MO_2O_7)_6]$ с послед. восстановлением Mo^{6+} бензидином или щелочным р-ром Na_2SnO_2. Специфич. р-ции на Г.–взаимод. с хинализарином или с гидроксинафталинсульфоновой к-той.

Применение. Г.–полупроводниковый материал, используемый в виде монокристаллов очень высокой чистоты для изготовления диодов, транзисторов, фотодиодов и фоторезисторов. Из него производят датчики Холла, линзы для приборов ИК-техники, рентгеновской спектроскопии и детекторы ионизирующих излучений (чувствительность 10^{14} ат/см^3), термометры сопротивления, эксплуатируемые при т-ре жидкого Не. Сплавы Г. с Au, обладающие высокой твердостью и прочностью, используют в ювелирной и зубопротезной технике для прецизионных отливок. Сплавы с Si или с B–высокоэффективные термоэлектрич. материалы, с Nb и Ti–сверхпроводники, с Al, Si и Fe–термоэмиссионные материалы, с Mn и Al–магнитные. Некрые сплавы Г. применяют в кач-ве припоев (напр., с Al, Si и Au), антикоррозионных покрытий (со Sn или со Sb).

Мировое произ-во Г. (без СССР) 65 кг в год.

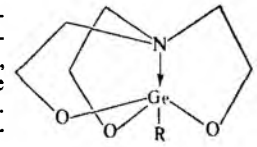
Г. открыт в 1886 К. А. Винклером.

Лит.: Тананаев И. В., Шпирт М. Я., Химия германия, М., 1968; Самсонов Г. В., Бондарев В. Н., Германиды, М., 1968; Назаренко В. А., Аналитическая химия элементов. Германий, М., 1973; Шпирт М. Я., Физико-химические основы переработки германиевого сырья, М., 1977; Нашельский А. Я., Производство полупроводниковых материалов, М., 1982.

Н. М. Эльхонес, Л. И. Локшина.

ГЕРМАНИЙОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ (органогерманы), содержат в молекуле связь Ge—C. Рассматриваются как производные германа GeH_4. Осн. группы: тетраалкил(арил)германы R_4Ge, галогенгерманы Hal_nGeR_{4-n} и алкоксигерманы $(RO)_nGeR_{4-n}$, где $n = 1-3$, дигермоксаны $R_3GeOGeR_3$, дигермазаны $R_3GeNHGeR_3$, дигерманы R_3GeGeR_3. Соединения R_4Ge с R = Alk–жидкости, с R = Ar–твердые в-ва; устойчивы к действию воды, раств. в орг. р-рителях.

Известны и другие Г. с.: гетероциклические, напр. дигермациклобутан (ф-ла I); карбофункциональные, напр. $Cl_3Ge(CH_2)_2COOH$; герматраны (II) и фталоцианины Ge, содержащие соотв. пента- и гексакоординированный германий. Соед. со связями Ge=C существуют как неустойчивые промежут. частицы. Мономерные соед. Ge(II) (гермилены R_2Ge) неустойчивы, но более стабильны, чем силилены R_2Si, и могут образовывать устойчивые комплексы с орг. основаниями. Г. с. ближе по хим. св-вам к кремнийорг. соед., чем к оловоорганическим.

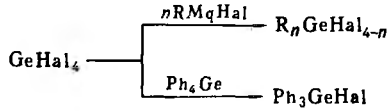


II

Способы получения Г. с.:

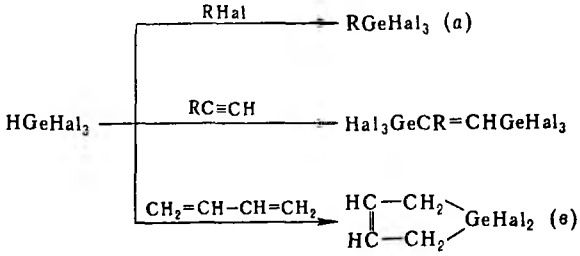
1. «Прямой синтез»–взаимод. элементного Ge с орг. галогенидами в газовой фазе (300–400 °C) в присут. Cu, напр.: $Ge + RCl \rightarrow R_2GeCl_2 + R_3GeCl + RGeCl_3$.

2. Р-ция галогенгерманов с RMgCl, RLi, R_3Al, R_2Hg, Ph_4Ge, напр.:

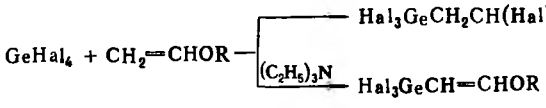


3. Гидрогермилирование, напр.: $CH_2=CHCH_2NH_2 + HGeR_3 \rightarrow R_3Ge(CH_2)_3NH_2$; $CH_2=CHCOOH + HGeCl_3 \rightarrow Cl_3Ge(CH_2)_2COOH$. В этой р-ции особенно активны $HGeHal_3$, к-рые взаимод. даже с ароматич. соединениями, напр. нафталином, тиофеном.

4. Р-ции $HGeHal_3$ с орг. галогенидами, гл. обр. иодидами (а), с ацетиленовыми и этиленовыми соединениями – т. наз. двойное гермилирование (б), с диенами (в), напр.:



5. Р-ции $GeHal_4$ и Alk_3GeHal с виниловыми эфирами и алкоксиацетиленами, напр.:



Интенсивные исследования в области химии Г. с., начавшиеся в 50-х гг. 20 в. в связи с развитием радиоэлектроники, стимулируются также сочетанием в них высокой биол. активности с малой токсичностью.

Лит.: Миронов В. Ф., Гар Т. К., Органические соединения германия, М., 1967; Методы элементоорганической химии. Германий. Олово. Свинец, под ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова, т. 6, М., 1968; Лебр М., Мазероль П., Сатже Ж., Органические соединения германия, пер. с англ., М., 1974; Гар Т. К., Миронов В. Ф., Биологическая активность соединений германия. М., 1982.

В. Ф. Миронов.

ГЕРМА́НИЯ ГАЛОГЕНИ́ДЫ. Германий образует простые галогениды $GeHal_n$ ($n = 1,2,4$) и Ge_2Hal_6, смешанные Hal_xGeHal_{4-x}, оксигалогениды $GeOHal_2$, германогалогениды GeH_xHal_{4-x}, а также комплексные галогениды. Св-ва простых Г. г. представлены в таблице. Их устойчивость понижается в ряду F–Cl–Br–I. $GeHal_n$ гидролизуются водой и влагой воздуха. $GeHal_4$ не взаимод. с конц. H_2SO_4 при обычных условиях, окисляются HNO_3 до GeO_2. Тетрахлорид и тетрафторид образуют хлорогерманаты и фторогерманаты $M^I_2[GeHal_6]$, $M^{II}[GeHal_6]$ и $M^I[GeF_5]$, $M^{II}[GeF_5]_2$.

Молекулы тетрагалогенидов имеют тетраздрич. конфигурацию. Длина связи (нм): Ge—Cl 0,2113, Ge—F 0,1670, Ge—Br 0,2290, Ge—I 0,2550.

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ ГЕРМАНИЯ

Показатель	$GeCl_4$	GeF_4	$GeBr_4$	GeI_4	$GeCl_2$	GeF_2	GeCl
Т пл, °С	−50	−15 (0 4 МПа)	26,1	146	—	110	—
Т кип, °С	83	−36[1]	186 5	348	—	—	—
Плотн, г/см³	1,87	3 148[2] (−105°С)	3 122 (26 8°С)	4 53	—	—	—
C_p^0 Дж/(моль К)	95,92	81,60	102	—	57,78	47,8	36 98
S_{298}^0 Дж/(моль К)	348,28	301,79	397	—	295,72	270,67	245 75
$\Delta H_{обр}^0$ кДж/моль	−500 0	−1190,15	−348,1[3]	−144 4	−171 0	− 574 0	73 1

[1] Т ра возгонки [2] Плотность жидкого 2 4 г/см³ (− 36°С) [3] Для жидкости

Тетрахлорид $GeCl_4$ – бесцв жидкость, $\Delta H_{исп}^0$ 39,01 кДж/моль, $\Delta H_{пл}^0$ 7,67 кДж/моль, ур-ние температурной зависимости давления пара над твердым $GeCl_4$ $\lg p$(мм рт ст) = 10,77 − 2437/T (221,4 − 186,9 К), $t_{крит}$ 548,15 К, $p_{крит}$ 3,69 МПа, η (0,599–0,516) 10^{-3} Па с (293–313 К), γ 2,24 10^{-2} Н/м (303 К) Устойчив до ~ 1000 °С Плохо раств в соляной к-те, причем р-римость падает с повышением концентрации к-ты, достигая минимума (0,0494 г/л) для 40%-ной HCl Хорошо раств в спирте, эфире, бензоле, CS_2, $CHCl_3$, неограниченно – в жидком $AsCl_3$ Получают $GeCl_4$ хлорированием Ge при 180–360 °С или взаимод GeO_2 с соляной к-той Для получения продукта высокой чистоты используют экстракцию соляной к-той, ректификацию, термодиффузию, противоточную кристаллизацию и др $GeCl_4$ – промежут продукт в произ-ве Ge, GeO_2, а также монокристаллов и эпитаксиальных пленок Ge полупроводниковой чистоты

Тетрафторид GeF_4 – дымящий на воздухе бесцв газ При быстром охлаждении жидким воздухом затвердевает Твердый продукт возгоняется, $\Delta H_{возг}^0$ 34,75 кДж/моль Устойчив до ~ 1000 °С Образует аддукты с SF_4, ДМСО, R_3N и др Раств в жидком HF, образуя слабую гексафтористоводородную к-ту $H_2[GeF_6]$ Ее соли – фторогерманаты – получают взаимод фторида, хлорида или карбоната соответствующего металла с GeO_2 в плавиковой к-те Для $Na_2[GeF_6]$ т пл 623 °С, для $K_2[GeF_6]$ 730 °С, для $Mg[GeF_6]$ т разл 465 °С GeF_4 м б получен разложением в вакууме $Ba[GeF_6]$ при 700 °С, фторированием Ge, взаимод GeO_2 с BF_3 или др GeF_4 – исходное или промежут в-во при получении фторогерманатов

Тетрабромид $GeBr_4$ – дымящая во влажном воздухе бесцв жидкость, давление пара 213 Па (277,6 К), γ 0,035 Н/м (303 К), n_D^{20} 1,6296 Раств в спирте, CCl_4, бензоле, эфире Получают слабым нагреванием Ge в парах брома или взаимод GeO_2 с бромистоводородной к-той Тетрабромид – исходное в-во для синтеза др соед Ge

Тетраиодид GeI_4 – оранжево-красные кристаллы с кубич решеткой (a = 1,189 нм, z = 8) При 440 °С диссоциирует на GeI_2 и I_2 Гидролизуется на воздухе только при длит хранении При нагр восстанавливается с помощью H_2 до GeI_2 Раств в жидком HI, $GeCl_4$, а также бензоле, CCl_4 и др орг р-рителях, реагирует со спиртами и ацетоном Получают взаимод HI с GeO_2 или $GeCl_4$, иодированием Ge Тетраиодид м б исходным в-вом для получения др соед Ge

Моногалогениды GeHal (Hal = F, Cl, Br) Хлорид и фторид – твердые в-ва, при обычных условиях их молекулы полимерны Бромид получен только в газовой фазе Для GeF C_p^0 34,78 Дж/(моль К), S_{298}^0 233,89 Дж/(моль К), $\Delta H_{обр}^0$ − 66,6 кДж/моль Хлорид – темно-красное аморфное или коричневое кристаллич в-во, разлагается в вакууме на Ge, $GeCl_2$ и $GeCl_4$ (кристаллический – выше 520 °С, аморфный – при 210–300 °С) Не раств в орг р-рителях Получают моногалогениды при действии электрич разряда на соответствующий тетрагалогенид

Дигалогениды $GeHal_2$ – кристаллы Для $GeBr_2$ т пл 144 °С, т возг 130 °С в вакууме (для GeI_2 240 °С в вакууме) GeI_2 диспропорционирует выше 440 °С, $GeBr_2$ – выше 130 °С, $GeCl_2$ – выше 75 °С с образованием соответствующего тетрагалогенида и Ge Дигалогениды образуются, как правило, при взаимод Ge с соответствующим тетрагалогенидом при нагр до 300 °С

Лит см при ст *Германии* *Н М Эльхонес Л И Локшина*

ГЕРМАНИЯ ОКСИДЫ. Диоксид GeO_2 – белые кристаллы До 1035 °С устойчива α-модификация (см табл) – решетка тетрагональная типа рутила, построена из слегка искаженных октаэдров GeO_6 (a = 0,4395 нм, c = 0,2860 нм), выше 1035 °С устойчив β = GeO_2 – решетка гексагональная типа α-кварца, построена из слегка искаженных тетраэдров с атомом Ge в центре (a = 0,4987 нм, c = 0,5652 нм), ΔH^0 перехода α → β 21,6 кДж/моль Существуют также стеклообразный GeO_2, тетрагональная модификация типа α-кристобалита (образуется при кристаллизации стеклообразного GeO_2 при 650 °С), кубическая типа β-кристобалита (получают разложением $(NH_4)_3HGe_7O_{17}\cdot 4H_2O$ при 650°) Стеклообразный GeO_2 поглощает в диапазонах 0,185–0,315 мкм и 4,5–8,5 мкм GeO_2 обладает диамагн св-вами (χ − 34,3 10^{-6})

СВОЙСТВА ДИОКСИДА ГЕРМАНИЯ

Показатель	Кристаллич модификации		Стеклообразный GeO_2
	α	β	
Т пл, °С	1086	1115	—
Плотн, г/см³	6,277	4,280	3 667
Показатели преломления для обыкновенного луча n_o	1 990	1 697	1 607
для необыкновенного луча n_e	2 070	1 735	—
Температурный коэф линейного расширения K^{-1}	5 36 10^{-6} (298–698 К)	9 5 10^{-6} (298 798 К)	7 5 10^{-6} (298–698 К)
$\Delta H_{пл}^0$ кДж/моль	21 1	17 6	—
S_{298}^0 Дж/(моль К)	39 71	55 27	69 77
C_p^0 Дж/(моль К)	50 17	52 09	53 0
$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	− 580 15	− 554 70	− 539 00

β-Модификация и стеклообразный GeO_2 раств в воде (соотв 4,3 и 5,18 г/л при 20 °С), при этом в р-ре образуются полимерные анионы, напр $[HGe_5O_{11}]^-$, $[Ge_5O_{11}]^{2-}$, реагируют с фтористоводородной и соляной к-тами, раств в р-рах щелочей (с образованием солей метагерманиевой H_2GeO_3, ортогерманиевой H_4GeO_4 и др к-т) и NH_3 α-Модификация практически не раств в воде (4,5 10^{-3} г/л при 20 °С), очень медленно раств в р-рах щелочей при нагр, не реагирует с фтористоводородной и соляной к-тами GeO_2 реагирует с S при 550–900 °С и с H_2S ок 650 °С, образуя GeS_2 Восстанавливается H_2, C, CO и нек-рыми металлами до Ge (β-GeO_2 значительно легче, чем α-GeO_2) Образует с SiO_2 и TiO_2 твердые р-ры

Получают GeO_2 гидролизом $GeCl_4$ с послед. сушкой и прокаливанием осадка при 900 °С При этом обычно образуется смесь аморфного и гексагон GeO_2 Для получения β-GeO_2 эту смесь переплавляют, а затем нагревают при 1080 °С в течение 4 ч или медленно охлаждают от 1080 до 1050 °С и выдерживают при этой т-ре в течение 5 ч α-GeO_2 получают при нагр β-модификации при 350 °С и выше в присут эвтектич смеси KCl с LiCl либо в присут Li_2CO_3 или KCl Стеклообразный GeO_2 получают нагреванием расплавленного диоксида до 1400 °С и послед быстрым охлаждением GeO_2 (в виде смеси аморфного с гексагональным) м б получен также окислением Ge 3%-ным р-ром H_2O_2 с послед выпариванием р-ра и прокаливанием осадка

Диоксид Ge – промежут продукт при произ-ве Ge, компонент спец стекол (характеризующихся высоким коэф преломления и прозрачностью в ИК-области спектра), эмалей, глазурей Из него получают др соединения Ge, напр *германаты* и фторогерманаты Перспективно произ-во оптич волокна из GeO_2 для систем волоконно-оптич линий связи

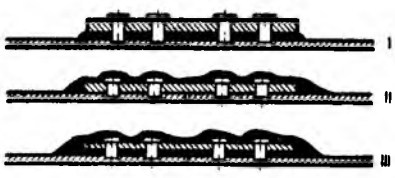
Оксид GeO – желтое или темно-коричневое аморфное в-во либо лимонно-желтые кристаллы. Длина связи Ge—O 0,1652–0,1655 нм; энергия диссоциации 6570 кДж/моль. Т. возг. 710 °С (в атмосфере N_2); плотн. 4,4 г/см^3; $\Delta H^0_{возг}$ 222 кДж/моль; ρ 10^3 Ом·см. Для газообразного продукта C^0_p 30,81 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ – 37,7 кДж/моль; S^0_{298} 223,78 Дж/(моль·К). Выше 600 °С диспропорционирует на Ge и GeO_2. Устойчив на воздухе при обычной т-ре, ок. 400 °С окисляется до GeO_2. Незначительно раств. в воде с образованием германиевой к-ты H_2GeO_2, из водных р-ров осаждается в виде гидрата $GeO \cdot nH_2O$. Взаимод. с к-тами, давая соли Ge^{2+}, окисляется HNO_3, $KMnO_4$, хлорной водой, H_2O_2. С хлором и бромом при 250 °С образует тетрагалогениды и GeO_2. Получают GeO нагреванием смеси Ge с GeO_2 при 750 °С в атмосфере N_2. Из него получают диэлектрич. пленки.

Лит. см. при ст. Германий. *Н. М. Эльхонес, Л. И. Локшина.*

ГЕРМЕТИКИ (герметизирующие составы), пастообразные или вязкотекучие композиции на основе полимеров или олигомеров, к-рые наносят на болтовые, заклепочные и др. соединения с целью предотвращения утечки рабочей среды через зазоры конструкции. Герметизирующий слой образуется непосредственно на соединительном шве в результате отверждения (вулканизации) полимерной основы или испарения р-рителя; существуют также Г., к-рые после нанесения на герметизируемую пов-сть никаких изменений не претерпевают (невысыхающие замазки).

Осн. требования к Г.: высокие эластичность, прочность, адгезия к материалам конструкции, тепло- и морозостойкость, устойчивость к действию рабочих сред, влаги, света, озона, коррозионная инертность по отношению к пов-стям, контактирующим с Г., а в нек-рых случаях, кроме того, – хорошие электроизоляц. св-ва, стойкость к действию ионизирующих излучений и др. Желательно также, чтобы Г. были способны вулканизоваться при комнатной т-ре, не требовали длит. сушки и не содержали токсичных компонентов.

Г. наносят на предварительно очищенные и обезжиренные пов-сти при помощи шприца, шпателя, кисти или пульверизатора (в зависимости от консистенции Г.). При необходимости повышения адгезии Г. на пов-сть детали м. б. нанесен спец. подслой. Для внутришовной герметизации (см. рис.) применяют обычно уплотнительную ленту (ткань, покрытую слоем невысыхающей замазки) или самовулканизующуюся пасту. Первую закладывают между соединяемыми деталями (стык дополнительно герметизируют замазкой или самовулканизующейся пастой), пасту наносят на герметизируемые пов-сти перед сборкой конструкции. Поверхностную герметизацию осуществляют после сборки при помощи низковязких Г., в состав к-рых могут входить р-рители. Выбор способа определяется типом конструкции и условиями ее эксплуатации. Так, для емкостей с агрессивными жидкостями, находящимися под избыточным давлением, используют комбиниров. герметизацию, для жестких конструкций с небольшими зазорами – поверхностную. Малогабаритные изделия (напр., приборы) герметизируют, погружая их в Г. («обволакивание»), или заливкой.



Схемы герметизации стыков конструкций (слой герметика зачернен): I – внутришовная; II – поверхностная; III – комбинированная.

Основа Г. – каучуки (гл. обр. полисульфидные и кремнийорганические, а также бутадиеновые, уретановые, бутадиен-нитрильные, фторкаучуки, бутилкаучук, полиизобутилен) и синтетич. смолы, напр. феноло-формальдегидные, эпоксидные.

Области применения Г. разнообразны. Замазки широко используют в стр-ве для уплотнения стыков панелей, стеклопакетов, швов бетонных покрытий и др. Самовулканизующимися пастами герметизируют клепаные, болтовые и др. соединения в кабинах, топливных баках, приборных отсеках самолетов и ракет, кузовах и бензобаках автомобилей и тракторов, водонепроницаемых переборках и отсеках судов. В хим. пром-сти Г. используют для уплотнения трубопроводов и др. аппаратуры, герметизации нефтехранилищ, в радиоэлектронной пром-сти и электротехнике – для защиты деталей приборов и блоков от влаги и мех. воздействий. Благодаря простоте применения Г., особенно кремнийорганические, служат материалом для получения теплозащитных, антикоррозионных, эрозионностойких, демпфирующих и гидроизолирующих покрытий. Их используют как эластичные клеи, а также в произ-ве эластичных форм для создания отливок и слепков в медицине, напр. стоматологии и криминалистике.

Большинство полисульфидных герметиков – самовулканизующиеся пасты на основе жидких линейных полисульфидных олигомеров (мол. м. 1500–4000) с концевыми SH-группами. В состав этих Г. входят наполнители (мел, TiO_2, литопон, техн. углерод), компоненты, улучшающие адгезию (феноло-формальд. или эпоксидные смолы), вулканизующие агенты (PbO_2, MnO_2, $Na_2Cr_2O_7$, *п*-хинондиоксим и др.), пластификаторы. Поставляют Г. не менее чем в двух упаковках, одна из к-рых содержит герметизирующую пасту, другая – вулканизующую систему. Компоненты состава смешивают непосредственно перед применением. Жизнеспособность готовых к употреблению Г., зависящая от соотношения компонентов, т-ры и влажности среды, – от 0,5 до 12 ч. Вулканизация Г. (24–72 ч при комнатной т-ре) происходит в результате окисления концевых и боковых SH-групп, сопровождающегося ростом молекулярных цепей и их сшиванием. Вулканизованные полисульфидные Г. – достаточно прочные и эластичные материалы с хорошей адгезией к металлич. и неметаллич. пов-стям (см. табл.), обладающие высокой атмосферо- и влагостойкостью, а также устойчивостью к действию мн. агрессивных сред, напр. керосина, бензина, минер. масел, разб. к-т и оснований. Эти Г. не корродируют металл (кроме Ag), температурный интервал их эксплуатации от – 60 до 150 °С.

Существуют также однокомпонентные полисульфидные Г., поставляемые в готовом к употреблению виде и способные медленно вулканизоваться под действием влаги воздуха, и невысыхающие замазки на основе высокомол. каучука, наполненного мелом, техн. углеродом или асбестом, пригодные для эксплуатации от – 50 до 50 °С.

СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗОВАННЫХ ГЕРМЕТИКОВ

Показатель	Основа герметика		
	жидкие полисульфиды	жидкие полиорганосилоксаны	фторкаучуки
Плотн., г/см^3	1,3–1,7	0,6–2,3	1,6–2,3
$\sigma_{раст}$, МПа	1,5–4,0	1,5–3,5	4,0–9,0
Удлинение, %			
относительное	150–500	150–600	300–700
остаточное	5–15	0–10	20–50
Уд. усилие отслаивания, кН/м	1,5–4,5	1,3–2,5	3,0–6,0

Кремнийорганические герметики – трех-, двух- или одиокомпонентные самовулканизующиеся пасты на основе линейных полиорганосилоксандиолов (мол. м. 20–100 тыс.) с алкильными или арильными радикалами у атома Si. Составы содержат минер. наполнители (напр., SiO_2, TiO_2, ZnO) и вулканизующие агенты (эфиры ортокремниевой к-ты, алкилтриацетоксисиланы и др.), функц. группы к-рых взаимод. с концевыми OH-группами олигомера при комнатной т-ре в присут. спец. катализаторов (оловоорг. соед., амины) или под действием влаги воздуха. Компоненты Г. смешивают перед применением; жизнеспо-

собность составов 0,5–10 ч, продолжительность вулканизации 12–72 ч.

Однокомпонентные кремнийорг. Г. хранят в герметичных тубах; продолжительность их вулканизации зависит от влажности среды и толщины герметизирующего слоя (для слоя 2–3 мм ок. 24 ч).

Вулканизов. Г. на основе полиорганосилоксанов характеризуются удовлетворительными мех. и высокими диэлектрич. св-вами, атмосферо- и влагостойкостью, малой коррозионной активностью, биол. инертностью. Эти Г. не стойки к действию нефтяных топлив и предназначаются для работы в воздушной среде. Для крепления нек-рых Г. такого типа к разл. пов-стям используют спец. подслои (праймеры). Интервал рабочих т-р наиб. распространенных Г. на основе полидиметилсилоксанов – от – 60 до 300 °С. Составы на основе полиорганосилоксанов с фенильными группами сохраняют эластичность при т-рах от – 120 до 300 °С, нек-рые модификации – до 350 °С (при морозостойкости – 60 °С).

На основе гомополимеров метилтрифторпропилсилоксана или его сополимеров с диметилсилоксаном получают Г., близкие по способам вулканизации и мех. св-вам к полидиметилсилоксановым, но превосходящие их по стойкости к нефтяным топливам, маслам и нек-рым др. агрессивным средам. Эти Г. могут быть как двух-, так и одноупаковочными. Они работоспособны в топливах и воздушной среде от – 90 до 250 °С.

Особая группа кремнийорг. составов – пеногерметики, к-рые после смешивания компонентов превращаются при комнатной т-ре в резиноподобный пористый материал (плотн. 0,4–0,7 г/см^3) в результате идущих одновременно процессов вспенивания и вулканизации. Достоинства этих Г. – высокие диэлектрич. св-ва и малое водопоглощение; их т-ра хрупкости – 76 °С.

Герметики на основе фторкаучуков (сополимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом) содержат наполнители, вулканизующие агенты и орг. р-рители (кетоны, сложные эфиры). Нанесенный состав сушат и вулканизуют, ступенчато нагревая его до 60–70 °С, с послед. выдержкой при этой т-ре в течение 12–24 ч. Нек-рые Г. этого типа можно вулканизовать при комнатной т-ре. Вулканизов. Г. характеризуются высокими мех. св-вами, водо- и атмосферостойкостью, исключительной устойчивостью к действию масел, топлив и др. агрессивных сред при т-рах до 250 °С; их недостаток – низкая морозостойкость (не ниже – 30 °С).

В состав герметиков на основе бутадиен-нитрильных каучуков входят наполнители, феноло-формальд. смолы, орг. р-рители и др. Невулканизов. составы, образующие герметизирующий слой в результате испарения р-рителя, обладают хорошей адгезией и стойкостью к действию бензина, керосина и воды. Их термостойкость не превышает 100 °С. Прочные и топливостойкие вулканизованные бутадиен-нитрильные Г. работоспособны до 150 °С.

В зарубежной практике получили распространение герметики на основе неполярных полимеров и олигомеров, напр. жидких полибутадиендиолов, полиуретанов, НК, способные вулканизоваться при умеренной и даже комнатной т-рах. Двухкомпонентные Г. такого типа используют преим. как электроизоляц. компаунды. Известны также невулканизующиеся замазки – смеси высокомол. насыщ. каучуков (полиизобутилена, двойного этилен-пропиленового) с наполнителями. Они просты в применении, обладают хорошей адгезией к металлам и сохраняют свои св-ва от – 40 до 90 °С. Разработаны высыхающие замазки на основе термоэластопластов (бутадиен-стирольных и др.), образующие после испарения р-рителя прочный эластичный герметизирующий слой ($\sigma_{раст}$ 7–10 МПа, относит. удлинение 600–800%), работоспособный от – 70 до 80 °С. Все Г. на основе неполярных полимеров неустойчивы к действию топлив и масел и предназначены для работы только в воздушной среде.

Герметики на основе синтетических смол (феноло-формальд., эпоксидных) представляют собой, как правило, р-ры или дисперсии в орг. р-рителях (напр., этаноле) или воде. После их высыхания или отверждения образуются твердые прочные слои, стойкие к бензину, керосину и маслам, обладающие хорошей адгезией к металлу. Невысокие относит. удлинения отвержденных Г. исключают возможность их применения для герметизации соед., подвергающихся при эксплуатации значит. деформированию и (или) тепловым ударам. Пример феноло-формальд. состава – замазка арзамит, к-рая через 24 ч после введения ускорителя отверждения образует при комнатной т-ре прочный герметизирующий слой, стойкий к действию воды, орг. р-рителей (бензол, толуол), NaOH, H_2SO_4, HCl, орг. к-т и др. О св-вах герметиков на основе эпоксидных смол см. *Компаунды полимерные.*

Лит.: Смыслова Р. А., Котлярова С. В., Справочное пособие по герметизирующим материалам на основе каучуков, М., 1976; *Клеи и герметики*, под ред. Д. А. Кардашова, М., 1978, с. 132–91; Мудров О. А., Савчейко И. М., Шитов В. С., Справочник по эластомерным покрытиям и герметикам в судостроении, Л., 1982.

Н. Б. Барановская.

ГЕ́ССА ЗАКО́Н: тепловой эффект хим. р-ции зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от ее промежут. состояний. Г. з. является выражением закона сохранения энергии для систем, в к-рых происходят хим. р-ции, и следствием первого начала термодинамики, однако был сформулирован ранее первого начала. Справедлив для р-ций, протекающих при постоянном объеме или при постоянном давлении; для первых тепловой эффект равен изменению внутр. энергии системы вследствие хим. р-ции, для вторых – изменению энтальпии. Для вычисления тепловых эффектов р-ций, в т. ч. практически неосуществимых, составляют систему термохим. ур-ний, к-рые представляют собой ур-ния р-ций, записанные совместно с соответствующими тепловыми эффектами при данной т-ре. При этом важно указывать агрегатное состояние реагирующих в-в, т. к. от этого зависит величина теплового эффекта р-ции.

Систему термохим. ур-ний можно решать, оперируя ф-лами в-в, находящихся в идентичных состояниях, как обычными членами мат. ур-ний. Так, расчет стандартной теплоты образования CO при 298,15 K сводится к решению след. системы:

$$C(\text{графит}) + O_2(\text{газ}) = CO_2(\text{газ}) - 393{,}51\ \text{кДж/моль} \quad (1)$$

$$CO(\text{газ}) + {}^1/_2 O_2(\text{газ}) = CO_2(\text{газ}) - 282{,}98\ \text{кДж/моль} \quad (2)$$

Вычитая ур-ние (2) из ур-ния (1), получаем:

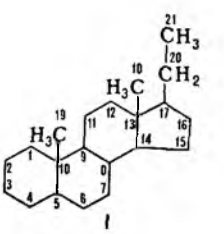
$C(\text{графит}) + {}^1/_2 O_2(\text{газ}) = CO(\text{газ}) - 110{,}53$ кДж/моль.

Г. з. – основной закон термохимии; с его помощью можно вычислить тепловой эффект р-ции без непосредств. измерения калориметрич. методами.

Закон установлен опытным путем Г. И. Гессом в 1840.

В. П. Колесов.

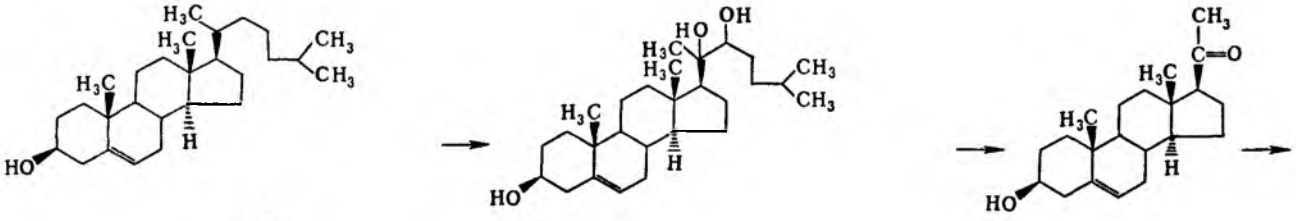
ГЕСТАГЕ́НЫ (от лат. gesto – ношу и греч. -genēs – рождающий, рожденный) (прогестины, гормоны желтого тела), гормоны регулирующие беременность у плацентарных животных. Относятся к C_{21}-стероидам, в основе к-рых лежит скелет прегнана (ф-ла I).

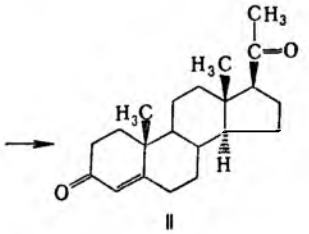


I

Важнейший прир. Г. – 4-прегнен-3,20-дион, или прогестерон (II; т. пл. 128–130 °С). Его биосинтез осуществляется из холестерина, гл. обр. в надпочечниках, плаценте и желтом теле (см. ур-ние р-ции).

Превращ. 20,22-дигидроксихолестерина в 3β-гидрокси-5-прегнен-20-он происходит с участием кофермента никотинамидадениндинуклеотидфосфата (НАДФ), дегидрирование гидроксильной группы в положении 3, сопровождающееся миграцией двойной связи из положения 5 в положение 4, осуществляется с участием фермента дегидрогеназы и кофермента никотинамид-

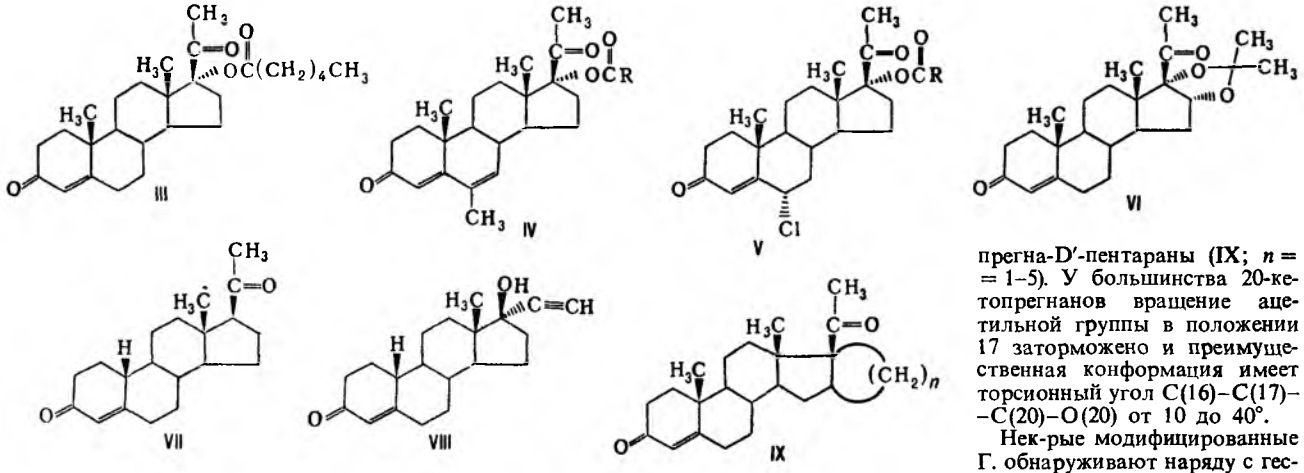




II

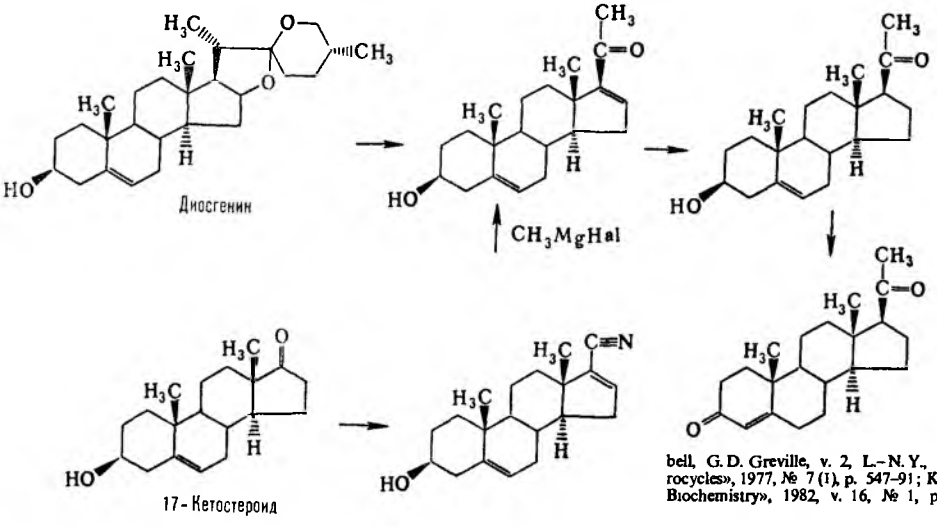
адениндинуклеотида (НАД). Прогестерон, синтезируемый в надпочечниках, по-видимому, не поступает в кровь и используется наряду с прегненолоном (его предшественником в биосинтезе) для биосинтеза кортикоидов. Гормональные ф-ции выполняет прогестерон, синтезируемый в яичниках и семенниках, что позволяет рассматривать Г. как гормоны местного действия. Биол. роль Г. у плацентарных животных состоит в подготовке слизистой матки к имплантации зародыша и сохранении его во время беременности (гестагенное действие). Наряду с эстрогенами и пептидными гормонами (лютеинизирующим и фоликулостимулирующим) Г. участвуют в регуляции женского полового цикла, причем все эти гормоны взаимно регулируют свой биосинтез. Прогестерон взаимодействует с рецепторами клеток матки, влияет на проницаемость клеточной мембраны для электролитов и пр. Метаболизм Г. происходит гл. обр. в печени, где восстанавливаются карбонильные группы и двойная связь, в яичниках, где осуществляется биосинтез из Г. эстрогенов, и в надпочечниках.

Среди синтетич. стероидов найдены в-ва, превосходящие по своей активности природные и, в отличие от прогестерона, активные при оральном введении. Наиб. известны соед. следующих четырех типов: производные прогестерона, содержащие заместители в положениях 6,16,17 [напр., делалутин (III), мегестролацетат (IV, R = CH_3), хлормадинонацетат (V; R = CH_3), олгестон ацетонид (VI) и его аналоги с атомом N или S вместо кислородного], производные 19-норпрогестерона (VII), эстрана [напр., норэтиндрон (VIII)] и прегна-D'-пентараны (IX; n = = 1–5). У большинства 20-кетопрегнанов вращение ацетильной группы в положении 17 заторможено и преимущественная конформация имеет торсионный угол C(16)–C(17)–C(20)–O(20) от 10 до 40°.



III IV V VI VII VIII IX

Нек-рые модифицированные Г. обнаруживают наряду с гестагенной активностью (или вместо нее) эстрогенное, андрогенное или антиандрогенное действие. К последним относится, напр., ципротерон (см. ф-лу IV в ст. *Андрогены*). Хим. модификация Г. направлена гл. обр. на поиск оральных противозачаточных ср-в и Г. с оптимальной физиол. активностью.



Диосгенин

CH_3MgHal

17-Кетостероид

Пром. синтез прогестерона осуществляется из диосгенина (вместо него используют также соласодин) или из 17-кетостероидов (см. ур-ние р-ции).

Г. применяют при нарушениях овариально-менструального цикла, аменорее, функциональных кровотечениях, для предупреждения выкидышей, а также в качестве противозачаточных ср-в (обычно в комбинации с эстрогенами).

Лит.: Савчейко О.Н., Степанова Н. А., в кн.: Физиология эндокринной системы, Л., 1979, с. 396–413; Petrow V., Steroidal oral contraceptive agents, в кн.: Essays in biochemistry, ed. by P. N. Campbell, G. D. Greville, v. 2, L.–N. Y., 1966, p. 117–45; Kamernitzky A. V., «Heterocycles», 1977, № 7 (1), p. 547–91; Kamernitzky A. V. [a. o.], «Journal of Steroidic Biochemistry», 1982, v. 16, № 1, p. 61–67. См. также лит. при ст. *Стероиды.*

А. В. Камернцкий.

ГЕТЕРОАРОМАТИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, см. *Гетероциклические соединения.*

ГЕТЕРОГЕ́ННАЯ СИСТЕ́МА (от греч. heterogenēs – разнородный), состоит из двух или неск. фаз, т. е. частей, отличающихся по св-вам и соприкасающихся по пов-стям раздела. Примеры: жидкость – ее насыщ. пар; твердая соль – ее насыщ. р-р; две ограниченно смешивающиеся друг с другом жидкости. Микрогетерогенными часто наз. дисперсные системы с размерами частиц дисперсной фазы от $5 \cdot 10^{-3}$ до 10 мкм (*золи, микроэмульсии* и др.). Иногда к микрогетерогенным системам относят р-ры полимеров или жидкости вблизи критич. состояния, характеризующиеся большими флуктуац. неоднородностями плотности или концентрации; следует, однако, иметь в виду, что в таких системах нет границ раздела фаз и они по существу являются гомогенными.

ГЕТЕРОГЕ́ННЫЕ РЕА́КЦИИ, хим. р-ции с участием в-в, находящихся в разл. фазах и составляющих в совокупности гетерог. систему. Типичные Г. р.: термич. разложение солей с образованием газообразных и твердых продуктов (напр., $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$), восстановление оксидов металлов водородом или углеродом (напр., $PbO + C \rightarrow Pb + CO$), растворение металлов в к-тах (напр., $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$), взаимод. твердых реагентов ($Al_2O_3 + NiO \rightarrow NiAl_2O_4$). В особый класс выделяют гетерогенно-каталитич. р-ции, протекающие на пов-сти катализатора; при этом реагенты и продукты могут и не находиться в разных фазах. Напр., при р-ции $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, протекающей на пов-сти железного кат., реагенты и продукт р-ции находятся в газовой фазе и образуют гомог. систему.

Особенности Г. р. обусловлены участием в них конденсированных фаз. Это затрудняет перемешивание и транспорт реагентов и продуктов; возможна активация молекул реагентов на пов-сти раздела фаз. Кинетика любой Г. р. определяется как скоростью самого хим. превращения, так и процессами переноса (диффузией), необходимыми для восполнения расхода реагирующих в-в и удаления из реакц. зоны продуктов р-ции. В отсутствие диффузионных затруднений скорость Г. р. пропорциональна размерам реакц. зоны; т. наз. удельная скорость р-ции, рассчитанная на единицу пов-сти (или объема) реакц. зоны, не изменяется во времени; для простых (одностадийных) р-ций она м. б. определена на основе *действующих масс закона.* Этот закон не выполняется, если диффузия в-в протекает медленнее, чем хим. р-ция; в этом случае наблюдаемая скорость Г. р. описывается ур-ниями диффузионной кинетики (см. *Макрокинетика*).

При Г. р. с участием одного или неск. твердых реагентов часто образуются твердофазные продукты. Такие р-ции, как правило, локализованы на пов-сти раздела фаз или в поверхностном слое и обычно протекают нестационарно. Они характеризуются периодом индукции, в течение к-рого возникают зародыши (ядра) новой фазы. Их образование связано с перестройкой атомной структуры твердого реагента и требует затраты энергии. Поэтому такие Г. р. чувствительны ко всем нарушениям структуры, облегчающим образование зародышей, и м. б. активированы термич., радиац., мех. и др. воздействиями, увеличивающими концентрацию дефектов, в первую очередь плотность дислокаций (см. *Дефекты* в кристаллах). Кинетич. ур-ние р-ции в этом случае отражает изменение во времени не только концентраций реагирующих в-в, но и пов-сти раздела твердых фаз реагента и продукта: по мере роста зародышей пов-сть раздела увеличивается и скорость р-ции сначала возрастает, затем проходит через максимум и снижается вследствие соприкосновения растущих зародышей и образования сплошного слоя твердого продукта (подробнее см. *Топохимические реакции*).

В природе Г. р. входят в комплекс процессов, приводящих к образованию осадочных пород и выветриванию. В хим. технологии Г. р. газа с жидкостью (окисление воздухом, кислородом, озоном; хлорирование и др.) обычно проводят при интенсивном перемешивании спец. мех. устройствами или самим газом (в т. наз. барботажном реакторе). Р-ции термич. разложения составляют основу фотографич. процесса, р-ции между газами или жидкостями и твердыми в-вами – основу обжига, восстановления и окисления металлов, горения, произ-ва твердых катализаторов, выщелачивания, экстракции и др. Часто сочетаются Г. р. в трех- и многофазных системах, напр. хлорирование твердых оксидов металлов газообразным хлором в присут. твердого углеродсодержащего восстановителя. Важная область использования Г. р. – получение тонких поверхностных слоев и покрытий при взаимод. твердого тела с жидкостью. При низких т-рах диффузия в глубь твердого материала протекает медленно, что позволяет получать стабильные тонкие поверхностные слои, а в отдельных случаях – двухмерные фазы, толщина к-рых по порядку величины близка к параметру кристаллич. решетки. Иногда стабильные поверхностные слои образуются самопроизвольно; таковы защитные оксидные пленки на металлах, препятствующие дальнейшему окислению (см. *Газовая коррозия*).

Лит.: Яг т Д., Кинетика разложения твердых веществ, пер. с англ., М., 1969; Дельмон Б., Кинетика гетерогенных реакций, пер. с франц., М., 1972; Розовский А. Я., Гетерогенные химические реакции, М., 1980. *А. Я. Розовский.*

ГЕТЕРОГЕ́ННЫЙ КАТА́ЛИЗ (контактный катализ), изменение скорости хим. р-ции при воздействии катализаторов, образующих самостоят. фазу и отделенных от реагирующих в-в границей раздела. Наиб. распространен случай, когда твердый кат. (контакт) ускоряет р-цию между газообразными реагентами или р-цию в р-ре. Каталитич. р-ция протекает обычно на пов-сти твердого кат. и обусловлена активацией молекул реагентов при взаимод. с пов-стью. Поэтому для осуществления Г. к. необходима адсорбция компонентов реакц. смеси из объемной фазы на пов-сти катализатора.

В техн. Г. к. св-во катализатора ускорять р-цию обычно определяют как выход продукта в единицу времени, отнесенный к единице объема или массы катализатора. В теоретич. исследованиях скорость v гетерогенно-каталитич. р-ций относят к единице пов-сти катализатора и наз. удельной каталитич. активностью; ее размерность – моль $\times$ $\times$ $с^{-1}$ $м^{-2}$ (см. *Активность* катализатора). Если все активные центры пов-сти однородны и равнодоступны молекулам реагирующих в-в, v пропорциональна пов-сти S:

$$v = kSf(c_A, c_B, \ldots), \qquad (1)$$

где f – ф-ция концентраций c_A, c_B, ... реагентов и продуктов р-ции в объемной фазе, k – константа скорости, отиесенная к единице пов-сти катализатора. Соотиошение (1) м. б. неприменимо, если гетерогенно-каталитич. р-ция осложнена диффузией реагирующих молекул, в случае неоднородной пов-сти и др. (подробнее см. *Каталитических реакций кинетика*).

Развитие эксперим. техники сделало возможным в ряде случаев относить скорость гетерогенно-каталитич. р-ции к единичному активному центру пов-сти. Применение сверхвысокого вакуума ($\sim 10^{-8}$ Па) позволило получить атомарно чистые пов-сти металлов (свободные от адсорбиров. частиц), на к-рых все атомы (их число $N_c \sim 10^{19}$ $м^{-2}$) являются активными центрами. Число молекул, подвергающихся превращениям на одном активном центре в секунду, наз. числом оборотов р-ции t_n. Скорость р-ции связана с t_n соотиошением:

$$v = N_c t_n \qquad (2)$$

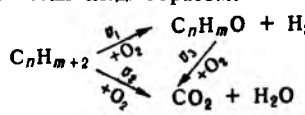
Для многих р-ций t_n составляет от 10^{-2} до 10^2 $с^{-1}$, однако возможны как существенно меньшие, так и большие значения. Напр., в случае окисления NH_3 на пром. катализаторе t_n достигает $5 \cdot 10^4$ $с^{-1}$, а для той же р-ции на монокристалле Pt при низком давлении – 10^{-6} $с^{-1}$.

Число активных центров на катализаторах – оксидах металлов оценить труднее. Спектральные методы (оптическая и ИК-спектроскопия, ЭПР и др.) позволяют следить за изменением структуры пов-сти этих в-в в условиях Г. к. и со-

относить эти изменения с измеиениями скорости р-ции; отсюда можно оценить поверхностную концентрацию активных цеитров. Оказалось, что для большинства оксидных кат. число активных центров меньше, чем для металлов, и составляет 10^{14}–10^{18} $м^{-2}$.

Коистанты скорости каталитич. р-ции изменяются с т-рой T в соответствии с ур-нием Аррениуса: $k = k_0 \exp(-E/RT)$, где k_0 – предэкспоненц. множитель, E – энергия активации, R – газовая постоянная. Величина k_0 м. б. вычислена методами *активированного комплекса теории*, однако сопоставление расчетных значений с экспериментальными возможно лишь при условии, если точно известно число активных центров на пов-сти реального катализатора. Значения E определяются из эксперим. зависимости k от T; обычно они составляют 10–150 кДж/моль.

Катализаторы Г. к. обладают высокой селективиостью, т. е. относит. способностью ускорять одну из неск. одновременно протекающих р-ций. Часто на одном и том же катализаторе могут протекать одновременно неск. последовательных и параллельных р-ций. Напр., каталитич. окисление углеводородов может протекать последовательно – сначала до получения ценных кислородсодержащих соед., затем до полного их окисления с образованием CO_2 и H_2O. Наряду с этим может протекать и параллельное окисление исходного в-ва непосредственно до CO_2 и H_2O, без выхода ценных промежут. продуктов мягкого окисления в газовую фазу. В простейшем случае мягкого окисления углеводорода C_nH_{m+2} до продукта C_nH_mO (напр., при получении этиленоксида C_2H_2O из этилена C_2H_4) процесс м. б. описан схематически след. образом:



Селективность s катализатора определяется как отношение скорости накопления целевого продукта к сумме скоростей всех р-ций, протекающих с участием исходных в-в:

$$s = \frac{v_1 - v_3}{v_1 + v_2} \qquad (3)$$

Стадии гетерогенного катализа

Сложная гетерогенно-каталитич. р-ция протекает через *последовательность стадий*, традиционно считавшихся элементарными: подвод реагентов из объемной фазы к пов-сти катализатора (диффузия), адсорбция, хим. превращеиие на пов-сти (собственно катализ), десорбция продуктов, их отвод от пов-сти катализатора (диффузия). Исходными в-вами, реагирующими в элементарных р-циях, по определению, являются промежут. в-ва, к-рые образуются в предшествующих стадиях и не м. б. выделены вместе с реагирующими в-вами или продуктами р-ции. Предполагалось, что в Г. к. такими в-вами являются поверхностные соед. катализатора с реагентами, а стадии, в к-рых эти соед. образуются или распадаются, – элементарные. Развитие эксперим. методов исследования позволило установить, что в нек-рых из стадий, предполагавшихся ранее элементарными, можно выделить свои элементарные процессы, в к-рых промежут. в-ва не образуются, а изменение состояния частицы (атома, молекулы) связано с преодолеиием одного потенциального барьера. Рассмотрим влияние каждой из стадий на кинетич. закономерности Г. к.

Диффузия. Если катализатор представляет собой пористые частицы (зерна), в общем случае могут иметь место след. диффузионные процессы: 1) перенос реагирующих в-в из объема газовой или жидкой фазы к внеш. пов-сти зерна катализатора (внешняя диффузия); 2) перенос частиц в порах внутри зерна (виутренняя диффузия); 3) и 4) обратные процессы – перенос частиц продуктов р-ции изнутри пор к внеш. пов-сти зерен и отвод их от внеш. пов-сти зерен в пространство между ними (соотв. внутр. и внеш. диффузия). Все эти процессы обусловлены градиентом коицентраций компонентов реакц. смеси в пределах одной фазы или у границы раздела фаз. В зависимости от условий осуществления процесса (т-ры, давления, св-в катализатора) различают кинетич. область протекания Г. к., в к-рой все диффузионные процессы происходят значительно быстрее, чем хим. р-ции, и диффузионные области (соотв. внешне- и внутренне-диффузионную), в к-рых суммарный процесс тормозится более медленным, чем хим. р-ция, переносом частиц. Поскольку с ростом т-ры и концентрации реагентов скорость хим. р-ции увеличивается быстрее, чем диффузия, диффузионное торможение в Г. к. происходит при высоких т-рах и давлениях, а также на высокодисперсных катализаторах. Если ур-ние р-ции в кинетич. области имеет вид:

$$v = kc^n, \qquad (4)$$

где n – порядок р-ции, c – концентрация реагирующего в-ва в объемной фазе, то с повышением т-ры и переходом во внутренне-диффузионную область скорость р-ции описывается ур-нием:

$$v = S^* \sqrt{D^* k}\, c^{(n+1)/2}, \qquad (5)$$

где S^* – внеш. пов-сть зерна катализатора, D^* – эффективный коэф. диффузии в пористой среде. Поскольку в ур-ние входит константа скорости k в степени $^1/_2$, измеряемая энергия активации р-ции во внутренне-диффузионной области уменьшается вдвое по сравнению с ее значением в кинетич. области, а порядок р-ции по реагенту, диффузия к-рого лимитирует суммарную скорость процесса, изменяется до значения $(n+1)/2$. При еще более высоких т-рах, когда процесс переходит во внешне-диффузионную область, температурная зависимость кажущейся константы скорости определяется температурной зависимостью коэф. диффузии (см. рис. 1). Подробнее см. в ст. *Макрокинетика*.

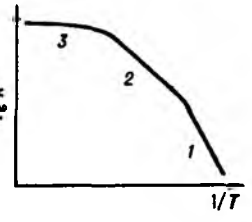


Рис. 1. Зависимость константы скорости k гетерогенно-каталитич. р-ции от т-ры T в кинетической (1), внутренне-диффузионной (2) и внешне-диффузионной (3) областях протекания.

Адсорбция. Согласио общепринятым представлениям, основное значеиие в Г. к. имеет хемосорбция, при к-рой адсорбируемые частицы химически связаны с поверхностными атомами твердого тела. Для участия в послед. каталитич. превращениях хемосорбиров. частица (атом, молекула) должна быть активироваиа, т. е. переведена в более реакционноспособное (по сравнению с исходным) состояние. Этот процесс может требовать затраты энергии (преодолеиия энергетич. барьера), протекать медленно и оказаться лимитирующей стадией Г. к. Часто медленную хемосорбцию в Г. к. наз. активированной адсорбцией. Примером процесса, лимитируемого активиров. адсорбцией, является синтез NH_3 на железном кат., скорость к-рого определяется адсорбцией N_2 на пов-сти Fe.

Энергия связи хемосорбиров. частицы с пов-стью катализатора не должна быть ии слишком большой, ни слишком малой. Так, изменение скорости окисления водорода на пов-сти разл. оксидов металлов имеет максимум, соответствующий оптимальиой для катализа теплоте адсорбции Q, кислорода (рис. 2). Слабая связь (напр., при физ. адсорбции) не приводит к активации адсорбиров. частицы и образованию более реакционноспособного состояния, а слишком прочная связь затрудняет дальнейшие превращ. (повышает энергию активации послед. стадии).

Причины активиров. адсорбции при Г. к. могут быть различными. Больших энергетич. затрат может требовать перестройка поверхностной структуры катализатора. Напр., при адсорбции H_2 или CO на грани (100) кубич. монокри-

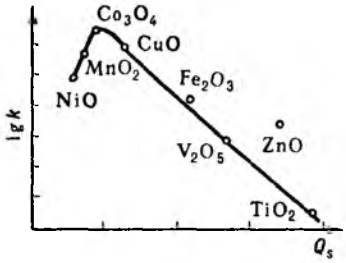


Рис. 2. Зависимость константы скорости k окисления H_2 от теплоты адсорбции Q_s кислорода (энергии связи металл–кислород).

сталла Pt гексагональная структура перестраивается в квадратную. Элементарными процессами активации м. б. также перенос электрона от катализатора к хемосорбиров. молекулам с образованием ионов или своб. радикалов, подвод энергии к адсорбиров. частице с образованием колебательно- или электронно-возбужденных молекул, взаимная ориентация атомов или атомных групп хемосорбиров. молекул, благоприятная для послед. образования реакционноспособных комплексов, напр. π-аллильных комплексов при адсорбции олефинов, и др.

Во мн. процессах Г. к. адсорбция реагирующих в-в на пов-сти катализатора происходит через образование т. наз. предсорбционного состояния, или прекурсора, к-рое далее либо участвует в катализе, либо препятствует ему. Так, при окислении CO на MnO_2 образуется предсорбц. состояние $MnO_2(CO)$, к-рое далее может участвовать в образовании продукта CO_2 либо ведет к прочной хемосорбции с образованием поверхностного карбоната $MnCO_3$, к-рый отравляет катализатор:

$$MnO_2 + CO \longrightarrow MnO_2(CO) \xrightarrow{+O_2} MnO_2 + CO_2$$
$$MnO_2(CO) \longrightarrow MnCO_3$$

Др. пример – образование на пов-сти слабо связанного прекурсора O_2^*, диффундирующего к разл. активным центрам, на к-рых он может либо перейти в прочно адсорбированный атомарный кислород, либо взаимодействовать, напр., с молекулой NH_3, адсорбированной на Pt:

$$O_2(\text{газ}) \rightleftharpoons O_2^* \xrightarrow{+NH_3} NO + H_2O$$
$$O_2^* \longrightarrow 2O(\text{адс.})$$

Установлено, что число мест на пов-сти для адсорбции O_2 в виде прекурсора значительно больше числа активных центров каталитич. превращения. Предполагается, что прекурсором м. б. колебательно- или электронно-возбужденная молекула.

Каталитическое превращение на поверхности. Считается, что катализ протекает по двум основным механизмам. В случае механизма Ленгмюра–Хиншельвуда в р-ции участвуют только адсорбиров. частицы, а скорость р-ции пропорциональна заполнениям θ пов-сти (долям пов-сти, занятым адсорбиров. частицами). Для р-ции типа A + + B → продукты скорость превращения выражается соотношением:

$$v = kS\theta_A\theta_B, \qquad (6)$$

где θ_A и θ_B – заполнения пов-сти молекулами A и B соотв., определяемые в случае однородной пов-сти и обратимой адсорбции изотермой Ленгмюра (см. *Адсорбция*). При т. наз. ударном механизме (механизме Ридила–Или) частица A из газовой фазы сталкивается с адсорбированной на пов-сти частицей B, образуя продукты р-ции. В этом случае

$$v = kp_A\theta_B, \qquad (7)$$

где p_A – парциальное давление реагента A.

Однако установлено, что прочно адсорбиров. молекулы могут непосредственно взаимод. между собой, лишь если они занимают соседние активные центры (соседние атомы пов-сти катализатора), что в большинстве случаев маловероятно. Как правило, для Г. к. необходимо, чтобы одна из частиц (напр., A) перешла в состояние слабой адсорбции и продиффундировала ко второй частице (B). Элементарной стадией катализа при этом может оказаться именно поверхностная диффузия. Исследования методом молекулярных пучков показали, что ударный механизм Г. к. в чистом виде практически не наблюдается. При впуске молекул A на катализатор с адсорбированными на нем молекулами B (напр., при впуске H_2 на Pt, покрытую D_2) продукт (HD) в отраженном пучке появляется не сразу, а спустя нек-рое время, необходимое для диффузии молекул A к активным центрам катализатора. Ур-ние (7) в этом случае соблюдается.

Десорбция. Простая десорбция происходит путем разрыва связи молекулы продукта с пов-стью. Прочность хим. связи составляет 200–400 кДж/моль и существенно превышает энергию активации каталитич. р-ции. В условиях Г. к. часто происходит не простая десорбция, а десорбция через ассоциативный комплекс, почти не требующая затрат энергии. Напр., гидроксильная группа на пов-сти Al_2O_3 переходит в газовую фазу при взаимод. с водяным паром или спиртом по бимолекулярному механизму:

$$(OH)_{пов} + ROH \rightleftarrows (HOROH)_{пов} \rightleftarrows (OR)_{пов} + H_2O$$

Если группа OR пов-сти разлагается далее на группу OH и молекулу олефина, протекает каталитич. дегидратация спирта.

Основные типы гетерогенных катализаторов

В Г. к., как и в др. областях катализа, выделяют два типа р-ций: окислительно-восстановительные, при к-рых роль катализатора сводится к участию в переносе неспаренных электронов, и кислотно-основные, при к-рых взаимод. катализатора с реагирующими в-вами сопровождается переходом протона или электронных пар. Окислит.-восстановит. Г. к. происходит на пов-сти металлов или полупроводников, т. е. в-в, способных передавать или принимать неспаренные электроны от реагирующих молекул. Кислотно-основные р-ции протекают на пов-сти твердых к-т или оснований, способных передавать или принимать протон от реагентов или же способных к хим. взаимод. с реагентами без разделения пары электронов. Рассмотрим возможные механизмы этих взаимодействий.

Катализаторы-полупроводники. Согласно электронной теории Г. к., каталитич. активность полупроводников связана с объемной концентрацией носителей тока (электронов и дырок). Адсорбция частицы на пов-сти полупроводника приводит к образованию дополнит. (примесного) энергетич. уровня в запрещенной зоне. Переход электрона или дырки на этот уровень изменяет их объемную концентрацию и св-ва пов-сти (напр., работу выхода электрона), на к-рой возникают заряженные центры, участвующие в каталитич. превращении. Можно представить, напр., что дегидрирование изопропилового спирта происходит по механизму:

$$(CH_3)_2CHOH + e \rightarrow (CH_3)_2COH^-_{адс} + H^\cdot$$
$$(CH_3)_2COH^-_{адс} \rightarrow (CH_3)_2CO^-_{адс} + H^\cdot (\rightarrow H_2)$$
$$(CH_3)_2CO^-_{адс} + \oplus \rightarrow (CH_3)_2CO,$$

где e – электрон катализатора, ⊕ – своб. дырка. Поскольку объемная концентрация носителей тока зависит от положения уровня Ферми и изменяется при всяком сдвиге последнего, предполагалась возможность регулирования каталитич. активности полупроводника смещением уровня Ферми. Дальнейшие исследования, однако, не подтвердили существования электронного равновесия между пов-стью и объемом катализатора-полупроводника в условиях Г. к. Экспериментально установлен ряд корреляций каталитич. активности полупроводников с проводимостью *n*- или *p*-типа с их св-вами. В частности, известна корреляция константы скорости Г. к. с шириной запрещенной зоны E_g:

$$\lg k = a - bE_a, \qquad (8)$$

где a и b – эмпирич. постоянные.

Наиб. важную роль в Г. к. играют полупроводники, представляющие собой соед. элементов VI гр. периодич. системы (O, S, Se, Te) с переходными металлами (обычно оксиды или сульфиды металлов). Каталитич. св-ва этих в-в определяются наличием у атомов переходных металлов неск. степеней окисления, к-рые в условиях катализа легко изменяются в результате переноса электрона от атома др. реагента. Напр., Mo в оксидах может иметь степени окисления Mo^{2+}, Mo^{3+}, Mo^{4+}, Mo^{5+} и Mo^{6+}, поэтому он легко окисляется и восстанавливается в условиях Г. к., обеспечивая тем самым каталитич. цикл. Важно также наличие у поверхностных атомов переходных металлов низкоэнергетич. d-орбиталей разной симметрии. Это позволяет связать каталитич. активность их оксидов и сульфидов с электронной конфигурацией d-орбиталей, а также с возможностью образования промежут. поверхностных соед. типа комплексных. Напр., для оксидов металлов установлеиа четкая корреляция между константами скорости H – D обмена и мн. р-ций окисления с числом d-электронов катиона, т. е. положением переходного элемента в периодич. системе. Максимальна активность оксидов с электронной конфигурацией катионов d^3 (Cr_2O_3, MnO_2) и d^6–d^8 (Co_3O_4, NiO), минимальна – с конфигурацией d^0 (TiO_2), d^5 (Fe_2O_3), d^{10} (ZnO, Cu_2O) (рис. 3). Подобная зависимость объясняется *кристаллического поля теорией*.

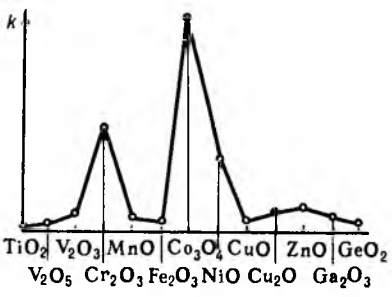
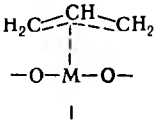


Рис. 3. Изменение каталитич. активности оксидов переходных металлов в р-ции обмена $H_2 - D_2$.

Методами ИК-спектроскопии подтверждено, что в ряде р-ций с участием олефинов (селективное окисление, полимеризация, диспропорционирование) на пов-сти оксидов переходных металлов с электронной конфигурацией катиона d^1 (Mo^{5+}, V^{4+}, Ti^{3+}) образуются π-комплексы и π-аллильные комплексы типа I, где M – атом металла.



Катализаторы-металлы. Металлы обычно значительно активнее оксидов и обладают более универсальным каталитич. действием, хотя, как правило, менее селективны. Наиб. универсальны металлы VIII гр. периодич. системы, особенно Pt и Pd, катализирующие разл. р-ции окисления, гидрирования, дегидрирования и т. д. при низких т-рах (комнатной и более низких). Каталитич. активность определяется электронной конфигурацией и симметрией d-орбиталей поверхностных атомов. В хим. взаимод. с молекулами реагирующих на пов-сти в-в участвуют только те d-орбитали, к-рые направлены от пов-сти наружу и имеют одинаковую группу симметрии с молекулярными орбиталями реагентов. Участие d-электронов в хим. связи металла с адсорбиров. молекулами подтверждено методами фотоэлектронной и УФ-спектроскопии для Pt-катализатора.

Металлы, находящиеся в конце переходных периодов, имеют в d-оболочке дырки (отсутствие электронов), что облегчает их участие в каталитич. превращении. Металлы, находящиеся в начале периода, обычно образуют прочную связь с молекулами реагентов. Это приводит к образованию фаз (поверхностных или объемных) оксидов, гидридов и т. п. и снижению каталитич. активности металла. Так, Ni активен в р-циях гидрирования, а Cu малоактивна. При сплавлении активных металлов VIII группы с неактивными металлами Iб группы каталитич. активность уменьшается вследствие заполнения d-оболочки электронами. Напр., для сплавов Cu – Ni падение активности наступает при составе 53% Cu и 47% Ni, когда s-электроны Cu заполняют d-оболочку Ni.

В р-циях с участием H_2 наиб. активны металлы, на пов-сти к-рых происходит его хемосорбция с диссоциацией и низкой энергией связи атомарного водорода. Сплавы Cu – Ni, Au – Pt, Ag – Pd менее активны, чем чистые металлы VIII группы. На чистых металлах Iб группы H_2 не адсорбируется и не активируется.

В пром-сти широко применяют мелкодисперсные металлич. катализаторы, нанесенные на носители (SiO_2, Al_2O_3, алюмосиликаты, активный уголь, кизельгур и др.). Это повышает пов-сть катализатора, уменьшает его расход, предохраняет частицы от спекания. По мере уменьшения размера частиц (повышения дисперсности) катализатора его активность в одних р-циях остается неизменной (структурно-нечувствительные или «незатрудненные» р-ции), в других р-циях на частицах размером 2–4 нм при общем росте активности наблюдается снижение числа оборотов р-ции; это т. наз. структурно-чувствительные или «затрудненные» р-ции. Так, большинство р-ций гидрирования олефинов и ароматич. соед. являются структурно-нечувствительными; р-ции синтеза NH_3, гидрогенолиза связи C—C, окисления, изомеризации и др. структурно-чувствительны. Различие между этими типами гетерогенно-каталитич. р-ций на металлах объясняют тем, что в первом из них активным центром является каждый атом пов-сти, во втором – совокупность неск. атомов. Разбавление в катализаторе-сплаве активного металла неактивным компонентом не влияет на его активность в структурно-нечувствит. р-циях и приводит к значит. ее снижению в структурно-чувствит. р-циях. Кроме того, в структурно-чувствительных р-циях активность катализатора зависит от выхода на пов-сть кристаллич. граней, ребер, концентрации дислокаций. Так, в синтезе NH_3 на монокристаллах Fe наиб. активностью обладает грань (111), в гидрогенолизе углеводородов на Pt и Pd – ребра монокристаллов; необходимый для р-ции H_2 диссоциирует на ребрах и диффундирует к активным центрам, на к-рых происходит каталитич. превращение.

Каталитич. активность металлов на носителях изменяется также вследствие их хим. взаимод. с носителем (см. *Нанесенные катализаторы*).

Катализ на твердых кислотах и основаниях. Для катализаторов кислотио-основного типа специфика твердого тела не выражена так резко, как для полупроводников и металлов. Активные центры кислотиых кат. представляют подвижные протоны H^+ (центры Бренстеда) или атомы, способные присоединять пару электронов (центры Льюиса), напр. атом Al на пов-сти Al_2O_3. Соотв. основными центрами являются акцепторы протона или доноры электронной пары, напр. атомы кислорода на пов-сти CaO, MgO и т. п. Кислотиыми бренстедовскими центрами простых оксидов металлов являются поверхностные гидроксильные группы, остающиеся после частичной дегидратации пов-сти при нагр., или молекулы H_2O, координационно связанные с пов-стью. Для металла M, находящегося в начале каждого периода, гидроксильные группы имеют основные св-ва $[...OM]^+[OH]^-$, для находящегося в конце периода – кислотные: $[...OMO]^-H^+$. Льюисовскими кислотными центрами служат координационно-ненасыщенные ионы, напр. AlO_2^- на Al_2O_3. Эти центры способны взаимод. с реагирующей молекулой – донором пары электронов. Кислотными катализаторами являются оксиды металлов с большим отиошением заряда иона к его радиусу – оксиды Mo, Zn, Ca, Pb и др. Их активность связана с положением металла в периодич. системе и возрастает в периодах при переходе к V – VII группам, а в группах – при переходе к I периоду.

Смешанные катализаторы. В р-циях кислотно-основного типа (крекинг, дегидратация, изомеризация и др.) высокой

активностью обладают катализаторы, состоящие из неск. в-в,– оксиды металлов с разл. зарядом катиона, аморфные алюмосиликаты и цеолиты, гетерополикислоты, сульфаты, фосфаты и др. Именно на пов-сти смешанных систем легче образуются реакционноспособные заряженные частицы. Напр., в алюмосиликатах ион Al^{3+} замещает Si^{4+} в кремнекислородной решетке; меньший заряд Al^{3+} по сравнению с Si^{4+} компенсируется появлением центра Бренстеда H^+. Присоединение образовавшегося H^+ к реагентам приводит к возникновению заряженных реакционноспособных частиц, напр. карбкатионов ($CH_3CH{=}CH_2 + H^+ \rightarrow \rightarrow C_3H_7^+$), участвующих далее в катализе. На основных центрах образуются отрицательно заряженные частицы, в р-циях углеводородов – карбанионы.

Полифункциональные катализаторы. Пром. каталитич. процессы часто проводят на катализаторах, сочетающих разл. ф-ции. Напр., превращения углеводородов в риформинге ускоряются катализаторами, в к-рых переходные металлы, гл.обр. Pt или Ni, комбинируются с кислотным оксидом, напр. алюмосиликатом или Al_2O_3, модифицированным фтором. В этом случае Pt оказывает дегидрирующее действие, а кислотный оксид – изомеризующее. Катализ протекает вблизи границы раздела фаз или в результате перемещения активной частицы из одной фазы в другую:

$$RCH_2CH_3 \xrightarrow[-H_2]{Pt} RCH{=}CH_2 \xrightarrow{Al_2O_3 \cdot F} R'(CH_3)C{=}CH_2$$

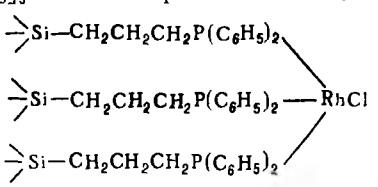
Полифункциональные кат., как правило, состоят из неск. фаз, каждая из к-рых ускоряет одну из стадий сложного процесса. Более 50 лет назад С. В. Лебедев совм. с сотрудниками подобрал селективный кат. синтеза бутадиена из спирта по р-ции:

$$2C_2H_5OH \rightarrow CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + 2H_2O + H_2$$

Были выделены стадии процесса: дегидратация, дегидрирование и конденсация и для каждой из стадий подобран свой катализатор (активная глина, ZnO и MgO соотв.). В смешанном кат. эти компоненты находятся в соотношении, обеспечивающем макс. выход бутадиена.

Высокоселективные кат. парциального окисления представляют смесь оксидов разл. металлов. Напр., для окисления пропилена в акролеин применяют катализатор, состоящий из оксидов Bi, Mo, Fe, Co и др. В этом катализаторе $Bi_2(MoO_4)$ служит для адсорбции и активации пропилена, $FeMoO_4$ – для активации O_2, на дефектах кристаллич. структуры $Fe_2(MoO_4)_3$ происходит перенос ионов кислорода от центров его адсорбции к центрам адсорбции олефина, $CoMoO_4$ служит для стабилизации структуры $FeMoO_4$.

Гетерогенизированные металлокомплексные катализаторы. В 70–80-е гг. 20 в. широко исследуются катализаторы – комплексы металлов, закрепленные на пов-сти носителя (SiO_2, Al_2O_3 и др.). Состав таких комплексов описывается общей ф-лой $X_nM_mY_y$, где M – активный центр (атом) переходного металла, X – лиганд, связывающий атом металла с пов-стью, Y – внеш. лиганд. В общем случае комплекс м. б. моноядерным ($m = 1$) или полиядерным ($m \geqslant 2$) и связан с пов-стью одним или неск. лигандами X. Напр., растворимый комплексный катализатор гидрирования $Rh[P(C_6H_5)_3]_3Cl$ м. б. закреплен на пов-сти силикагеля:



При взаимод. металлоорг. соед. с ОН-группами носителя можно получить закрепленные комплексы, не имеющие р-римых аналогов. Гетерогенизированные металлокомплексные кат. сочетают высокую активность и однородность по каталитич. св-вам, характерные для гомог. катализа, с удобствами технол. применения гетерог. катализаторов. Получены гетерогенизированные кат., содержащие комплексы Ti, Zr, Mo, W, Ni и др. металлов, активные в полимеризации, окислении, гидрировании и др. Технол. применение гетерогеиизированных комплексных кат. пока невелико из-за нестабильности гетерогенизиров. комплексов в условиях катализа и трудности их регенерации. Гетерогенизиров. комплексы используют для получения нанесенных металлич. катализаторов очень высокой дисперсности (размер частички – кластера – неск. атомов).

Технологические особенности процессов

В пром-сти наиб. распространены реакторы с неподвижным слоем катализатора, в к-рых через слой гранулиров. или таблетированного кат. пропускается (обычно сверху вниз) поток газовых, иногда жидких, реагентов. Катализаторы, используемые в этих реакторах, кроме необходимой активности и селективности, должны обладать достаточной прочностью к истиранию, т. к. истирание увеличивает гидравлич. сопротивление слоя. Высокая уд. пов-сть и пористость катализатора повышают его общую активность, однако способствуют диффузионному торможению р-ции. Диффузионные процессы особенно вредны в случае последоват. каталитич. р-ций, когда в результате диффузионных затруднений с отводом продукта последний может претерпевать нежелательные дальнейшие превращения. Напр., при окислении этилена в этиленоксид на пористом кат. селективность может ухудшаться в результате доокисления C_2H_4O. Для ликвидации диффузионных осложнений применяют непористые носители или дробят зерна катализатора.

Жидкофазный Г. к. проводят в реакторах смешения, в к-рых мелкозернистый кат. суспендируют в среде реагентов или р-рителя. Такие реакторы используют как в периодич., так и в непрерывном режимах. Для устранения внешне-диффузионных осложнений смесь обычно интенсивно перемешивают. По окончании р-ции катализатор необходимо отделить от реагентов.

Применяют также реакторы с кипящим, или псевдоожиженным, слоем катализатора, в к-рых пылевидный катализатор поднимается восходящим потоком жидкости или газа. Преимущества Г. к. в псевдоожиженном слое – возможность использования мелкодисперсных непористых частиц, что снижает влияние внутр. диффузии, непрерывное удаление отработанного катализатора и возможность его замены, высокий коэф. теплопередачи, позволяющий поддерживать постоянную т-ру по всему объему кипящего слоя. Псевдоожиженный слой используют для р-ций с интенсивным тепловыделением, напр. при каталитич. окислении. К его недостаткам относятся повышенная истираемость катализатора и вынос частиц катализатора из реактора, к-рые затем необходимо улавливать.

В нек-рых процессах, напр. риформинге, применяют реакторы с движущимся слоем гранулиров. катализатора, в к-рый постоянно подается свежий катализатор, а отработанный катализатор идет на регенерацию.

Для конструирования реакторов Г. к. необходимо разработать кинетич. модель процесса, к-рая позволяет определить требуемое кол-во катализатора и объем реактора, обеспечивающий макс. скорость р-ции и выход продукта. Расчеты реакторов должны учитывать также явления тепло- и массопереноса. При осуществлении экзотермич. р-ций часто используют проточно-циркуляц. схемы, включающие теплообменники между слоями катализатора. Расчеты пром. реакторов основываются на методах макрокинетики.

Исторический очерк

Научные исследования Г. к. начались в кон. 19 – нач. 20 вв. с работ по дегидратации спиртов на глинах и по разложению аммиака и пероксида водорода на разл. твердых телах. В 19 в. открыты мн. гетерог.-каталитич. процессы,

с 20 в. началось активное изучение механизма Г. к. Это определялось потребностями развития хим. технологии, прежде всего процессов получения минер. к-т и аммиака, а затем и потребностями нефтепереработки и нефтесинтеза. Пониманию природы Г. к. способствовало применение физ. и кинетич. методов к исследованию гетерог.-каталитич. систем.

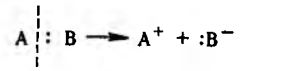
Наиб. плодотворной для создания совр. представлений о Г. к. явилась идея Д. И. Менделеева (позднее развитая Н. Д. Зелинским) о совместном воздействии физ. и хим. св-в пов-стн катализатора на превращаемые молекулы. Еще в сер. 19 в. А. И. Ходневым было выдвинуто представление об образовании промежут. поверхностных соед., роль к-рых наиб. последовательно рассмотрена в кон. 19–нач. 20 вв. П. Сабатье. Важную роль в развитии теоретич. представлений сыграло выдвинутое Г. Тейлором в 1925–26 предположение, связывающее каталитич. активность твердых тел с расположением атомов на их пов-сти и наличием активных центров. Мультиплетная теория Г. к. (А. А. Баландин, первые публикации 1929) придает решающее значение соответствию расстояний между атомами молекул реагентов и параметров кристаллич. структуры катализатора (металла). В дальнейшем теория дополнена представлением о необходимости определенного соответствия энергий связей, разрывающихся и образующихся в результате р-ции, и энергий связи реагентов с катализатором при промежут. взаимодействии. Каталитич. действие полупроводников объясняли на основе электронной теории, согласно к-рой взаимод. реагентов с катализатором осуществляется при участии электронов проводимости и потому зависит от расположения энергетич. зон и локальных уровней, концентрации носителей тока, работы выхода электрона и т. п. Широкое распространение получило предположение, согласно к-рому особыми активными местами на пов-сти твердых катализаторов являются кристаллографич. ребра и углы, а также выходы на пов-сть дислокаций, т. е. нарушения кристаллич. структуры. Для нанесенных катализаторов были развиты представления об особых св-вах отдельно расположенных, локализованных на пов-сти атомов или совокупностей атомов – ансамблей (теория активных ансамблей Н. И. Кобозева, 1939).

С 60-х гг. промежут. хим. взаимод. рассматривается преим. как локальное, определяемое электронной структурой отд. атомов или ионов активного компонента катализатора с учетом влияния окружения. При этом используются квантовохим. теории кристаллич. поля и поля лигандов, успешно применяемые в химии комплексных соед. Совр. теории Г. к. основаны на квантовохим. расчетах структуры и реакционной способности образующихся на пов-сти комплексов и эксперим. исследовании кинетики элементарных стадий.

Лит.: Томас Дж., Томас У., Гетерогенный катализ, пер. с англ., М., 1969; Киперман С. Л., Основы химической кинетики в гетерогенном катализе, М., 1979; Крылов О. В., «Кинетика и катализ», 1980, т. 21, № 1, с. 79–95; Крылов О. В., Киселев В. Ф., Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах, М., 1981; Catalysis. Science and technology, ed by J. R. Anderson, M. Boudart, v. 1–5, B., 1981–84.

О. В. Крылов.

ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ (от греч. hēteros – иной, другой и lysis – разложение, распад), протекают с гетеролизом хим. связи, т. е. с таким ее разрывом, при к-ром электронная пара, осуществляющая связь, остается у одного из атомов и, как правило, образуются ионы:



Иногда к гетеролитическим относят также р-ции, в к-рых образование новой химической связи происходит в результате обобществления электронной пары одного из реагентов.

Осуществлению Г. р. благоприятствует использование в кач-ве реагентов сильных к-т или оснований, высокая диэлектрич. проницаемость среды. Гетеролиз энергетически менее выгоден (на 300–650 кДж/моль), чем гомолиз (см. *Гомолитические реакции*), однако в р-рах благодаря сольватации образующихся ионов Г. р. протекают сравнительно легко.

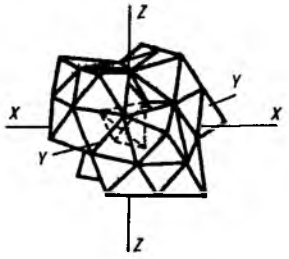
В орг. химии Г. р. принято делить в зависимости от характера разрыва связи С—Х на *нуклеофильные реакции* (заместитель Х уходит с электронной парой и образуется карбкатион) и *электрофильные реакции* (электронная пара остается у атома С и образуется карбанион). Механизм Г. р. иногда может включать промежут. образование ион-радикалов, в этом случае говорят о наличии стадии *одноэлектронного переноса*.

Типичные Г. р. – распад молекул на ионы, рекомбинация ионов, мн. процессы замещения, элиминирования и присоединения, в т. ч. такие промышленно важные, как нитрование и сульфирование ароматич. соединений, присоединение галогенов к олефинам в полярных р-рителях.

Лит.: Беккер Г., Введение в электронную теорию органических реакций, пер. с нем., М., 1977.

ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕ́НИЯ, комплексные соед. анионного типа, содержащие во внутр. координац. сфере в кач-ве лигандов анионы иеорг. изополикислот – молибденовых, вольфрамовых, реже ванадиевых, ниобиевых и др. К Г. относят гетерополикислоты и их соли. Примеры гетерополианионов нек-рых гетерополикислот: $[Э^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$, $[Э^{n+}M_{12}O_{42}]^{(12-n)-}$, $[Э^{n+}M_6O_{24}]^{(12-n)-}$, где M – W(VI) или Mo(VI), Э – атом-комплексообразователь, т. наз. гетероатом. Наиб. часто гетероатомами служат P(V), As(V), Si(IV), Ge(IV), Ti(IV), Ce(IV).

Изополианионы содержат мостиковые связи M—O—M, где M – Mo(VI), W(VI), V(V) или Nb(V); структура изополианиона построена из октаэдров MO_6, соединенных между собой вершинами, ребрами или (реже) гранями. В структуре одного из наиб. известных гетерополианионов $[Э^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ имеется центральный тетраэдр $ЭO_4$, каждый атом О к-рого является вершиной трех октаэдров MO_6 (см. рис.). В зависимости от числа гетероатомов Г. могут быть одио-, двух- и трехъядерными. Пример одноядерных соед. – $K_3[PMo_{12}O_{40}]$, двухъядерных – $K_8[Co_2W_{12}O_{42}]$.



Структура гетерополианиона $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$. Гетероатом расположен внутри тетраэдра, атомы металла – внутри октаэдров; сочленение тетраэдра $ЭO_4$ с октаэдрами MO_6 показано на примере одной вершины тетраэдра.

Гетерополикислоты и их нек-рые соли [за исключением солей Rb, Cs, Ag, Hg(II), NH_4^+, тяжелых металлов и орг. оснований] хорошо раств. в воде и кислородсодержащих орг. р-рителях (спиртах, кетонах, простых эфирах). Из водных р-ров выделяются в виде кристаллогидратов. Сравнительно устойчивы в кислых и нейтральных водных р-рах, разлагаются в щелочной среде. Гетерополикислоты – сильные к-ты. Гетерополианионы могут участвовать в р-циях дальнейшего комплексообразования и давать Г. более сложного строения и состава, напр. $K_{16}[Th(P_2W_{17}O_{61})_2]$.

Гетерополикислоты получают в водных р-рах, напр. по р-ции: $H_3PO_4 + 12Na_2MoO_4 + 12H_2SO_4 \rightarrow H_3[PMo_{12}O_{40}] + 12Na_2SO_4 + 12H_2O$. Гетерополисоли образуются при нейтрализации гетерополикислот гидроксидами или карбонатами металлов. Г. применяют при выделении антибиотиков, в кач-ве катализаторов (напр., при окислении олефинов). Образование Г. используют в аналит. химии для обнаружения As, Sn, Sb, фотометрич. определения

Rb, Cs, P, Mo и др. Гетерополикислоты $H_7[PMo_{12}O_{42}]$, $H_7[PW_{12}O_{42}]$, $H_7[P(W_8O_{28})(Mo_4O_{14})]$ и др. применяют для получения лаков основных красителей. *Н. Н. Желиговская.*

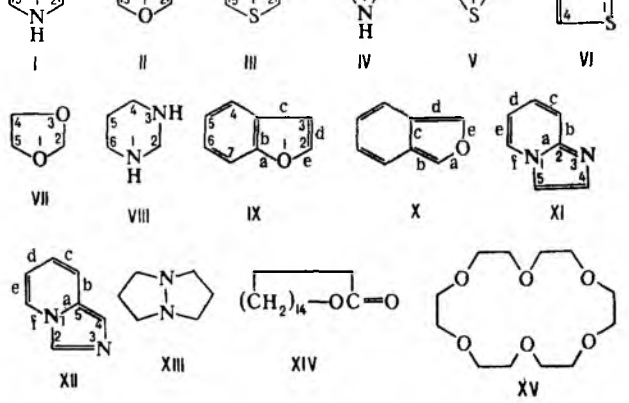
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, орг. соединения, молекулы к-рых содержат циклы, включающие наряду с атомами углерода один или неск. атомов др. элементов (гетероатомов). Наиб. значение имеют Г. с., в цикл к-рых входят атомы N, O, S. К ним относятся мн. алкалоиды, витамины, антибиотики, прир. пигменты; они входят в виде структурных фрагментов в молекулы нуклеиновых к-т, белков и др.

Г. с.–самый многочисленный класс орг. соед., включающий ок. $^2/_3$ всех известных прир. и синтетич. орг. веществ.

Номенклатура. Согласно правилам номенклатуры ИЮПАК, для важнейших Г. с. сохраняются их тривиальные назв., напр. *пиррол* (ф-ла I), *фуран* (II), *тиофен* (III). Систематич. назв. моноциклич. Г. с., содержащих в цикле от 3 до 10 атомов, образуют путем сочетания приставок, обозначающих гетероатомы (N–аза, O–окса, S–тиа, P–фосфа и т. п.), с корнями, к-рые для основных Г. с. приведены в таблице. Степень гидрогенизации ненасыщ. гетероцикла отражается в назв. с помощью корней или приставок «дигидро» (присоединены два атома водорода), «тетрагидро», «пергидро» и т. д. Примеры систематич. назв.: азиридин (IV), тиирен (V), тиет (VI), 1,3-диоксолан (VII), пергидропиримидин (VIII).

При построении назв. в-в, молекулы к-рых состоят из конденсиров. циклов, в кач-ве основы используют назв. «старшего» цикла. При этом учитывается, что гетероцикл всегда старше карбоцикла, а средн гетероциклов предпочтение отдается циклам с бо́льшим числом членов; при одинаковом размере двух циклов старшинство определяется природой гетероатома (N > O > S). Связи в основном цикле обозначаются строчными латинскими буквами: *a*–связи 1–2, *b*–связи 2–3 и т. д. Напр., изомеры бензофурана наз. бензо[*b*]фуран (IX) и бензо[*c*]фуран (X). В случае конденсации с карбоциклом, имеющим неравноценные положения, напр. с нафталиновым ядром, или с др. гетероциклом связи «младшего» цикла нумеруются обычным образом, причем номера атомов «в месте конденсации» указываются в порядке, соответствующем последовательности связей основного цикла, напр. имидазо[1,2-*a*]пиридин (XI), имидазо[1,5-*a*]пиридин (XII).

Для Г. с. с 11 и более членами в цикле, мостиковых и некрых конденсиров. систем используется «а»-номенклатура, по правилам к-рой первая составная часть назв. обозначает гетероатом, а вторая–назв. углеводорода, к-рое м. б. образовано, если считать, что в ф-ле Г. с. все гетероатомы заменены на атомы С, группы CH или CH_2, напр. 1,5-диазабицикло[3,3,0]октан (XIII). Для названия Г. с. этого типа используют также традиционные назв., напр. пентадеканолид (XIV), 18-краун-6-эфир (XV).



КОРНИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ СОСТАВЛЕНИИ НАЗВАНИЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО НОМЕНКЛАТУРЕ ИЮПАК

Число членов в цикле	Неиасыщенные* циклы, содержащие азот	Циклы, не содержащие азот	
		ненасыщенные	иасыщенные
3	ирин (иридин)**	ирен	ираи
4	ет (етидин)**	ет	етаи
5	ол (олидин)**	ол	олан
6	ин	ин	ен
7	епин	епин	епан
8	оцин	оцин	окан
9	онин	оинн	онен
10	ецин	ецин	екан

* Содержат максимально возможное число некумулнрованных двойных связей. ** В скобках–корни назв. соответствующих насыщ. соединений. Назв. насыщ. гетероцнклов с числом атомов более 5 имеют те же корни, что и у ненасыщенных, но с добавлением приставки «пергидро».

Химические свойства. Для 3- и 4-членных Г. с. характерна легкость раскрытия напряженного цикла. 5- и 6-членные ненасыщ. гетероциклы (наиб. многочисл. тип Г. с.), замкнутая сопряженная система связей к-рых включает $(4n + 2)$ π-электронов, обладают ароматич. характером (правило Хюккеля) и наз. гетероароматич. соединениями. Для них, как и для бензоидных ароматич. соед., наиб. характерны р-ции замещения. При этом гетероатом играет роль «внутренней» ф-ции, определяющей ориентацию, а также активирующее или дезактивирующее влияние на кольцо к действию разл. реагентов.

Гетероароматич. соед. подразделяют на π-избыточные и π-дефицитные. К первым относят 5-членные Г. с. с одним гетероатомом, в к-рых секстет π-электронов делокализован между пятью атомами цикла, что обусловливает их повыш. активность по отношению к электроф. агентам. К π-дефицитным отиосят 6-членные гетероциклы с шестью π-электроиами, к-рые распределяются, как и в случае бензола, между шестью атомами кольца, но один или неск. из них–гетероатомы с большей, чем у углерода, электроотрицательностью. Такие соед. напоминают по реакц. способности производные бензола, несущие ориентанты II рода. Пятичленные гетероароматич. соед. с неск. гетероатомами по формальному признаку можно было бы считать также электроноизбыточными, однако наличие двух и более гетероатомов с их высокой электроотрицательностью, а также способность превращ. в условиях электроф. замещения в соответствующие катионы обусловливает то, что эти соед. по реакц. способности во многом близки к электронодефицитным Г. с.; их иногда наз. π-амфотерными.

Насыщенные, а также лишенные ароматичности ненасыщ. Г. с. с пятью и более атомами в цикле напоминают по хим. св-вам соответствующие соед. с открытой цепью–амины, эфиры, сульфиды и др.

Лит.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 1–8, М., 1953–69; Пакетт Л., Основы современной химии гетероциклических соединений, пер. с англ., М., 1971; Джоуль Дж., Смит Г., Основы химии гетероциклических соединений, пер. с англ., М., 1975; Иванский В. И., Химия гетероциклических соединений, М., 1978; Наметкин С. С., Гетероциклические соединения, М., 1981; Общая органическая химия, под ред. Д. Бартона, У. Оллиса, пер. с англ., т. 8–9, М., 1985; Пожарский А. Ф., Теоретические основы химии гетероциклов, М., 1985; The chemistry of heterocyclic compounds, ed. by A. Weissberger, E. Teylor, v. 1–44, N. Y.–L., 1950–85; Comprehensive heterocyclic chemistry, ed. by A. R. Katritzky, v. 1–8, N. Y.–[a. o.], 1984. *Л. И. Беленький.*

ГЕТИНА́КС, слоистый пластик на основе бумаги и термореактивного связующего, напр. феноло-формальд. смолы. М. б. облицован медной фольгой, хл.-бум., асбестовой или стеклянной тканью (иногда ткань или металлич. сетку используют и для создания внутр. упрочняющего слоя). Помимо бумаги из сульфитной или сульфатной целлюлозы, сульфатно-тряпичной бумаги и др., для изготовления Г. применяют асбестовую бумагу, содержащую небеленую целлюлозу (асбогетинакс), и синтетич. бумагу (органогетинакс).

Г.–электроизоляц. материал (см. табл.), пригодный для длительной эксплуатации при т-рах от –65 до 105 °С (асбогетинакс–до 130 °С). Органогетинакс превосходит Г. по

СВОЙСТВА ГЕТИНАКСОВ

Показатель	Гетинакс	Асбогетинакс	Органогетинакс
Плотн., г/см³	1,2–1,4	1,6–1,8	1,1–1,3
$\sigma_{раст}$, МПа	60–160	80–110	70–160
$\sigma_{изг}$, МПа	60–150	100–120	130–170
Ударная вязкость, кДж/м²	8–20	—	16–19
Теплостойкость по Мартенсу, °С	~ 150	180–300	~ 280
ρ_v, Ом·см	10^{11}–10^{13}	10^{10}	10^{16}–10^{17}
tg δ (1 МГц)	0,07–0,10	—	0,01–0,015

теплостойкости и устойчивости к действию агрессивных сред.

Технология пронз-ва листового Г. на основе целлюлозной бумаги включает пропитку бумаги р-ром смолы, сушку листов, их резку, сборку в пакеты, прессование (150–160 °С, 10–15 МПа) и охлаждение сформованного материала под давлением. Цилиндрич. заготовки изготовляют намоткой бумаги, покрытой с одной стороны смолой и предварительно нагретой до 140–160 °С, на металлич. оправку, где слои бумаги скленваются расплавленной смолой. Детали из Г. изготовляют гл. обр. мех. способами, напр. штампованием, фрезерованием.

Г. применяют в произ-ве электроизоляц. деталей телевизионной и радиотелефонной аппаратуры, Г. с декоративным наружным слоем – для облицовки мебели, интерьеров судов и др. Из асбогетинакса изготовляют детали низковольтных машин и аппаратов, из органогетинакса – разл. машиностроит., электро- и радиотехн. детали.

ГЕТТЕРЫ (англ. getter) (газопоглотители), в-ва, способные связывать газы (кроме инертных) в результате хим. взаимод. или адсорбции. Используются для создания, поддержания или повышения вакуума в вакуумных приборах или системах, для очистки инертных газов от примесей. Применяют распыляемые (испаряющиеся) и нераспыляемые (неиспаряющиеся) Г. К первым относится Ba, связывающий газы в результате хим. взаимод. как в газовой фазе, так и после осаждения на стенках прибора (металлич. зеркало). Его производят в виде контейнеров-пилюль (Ba в железной, никелевой или медной оболочке, техн. название соотв. феба, нниба, куба), сплавов с Al, Th, Ti, Ta, Be (напр., сплав Ba с Al с добавками Ni под названием «альбани») либо в виде хим. соединений, к-рые легко разлагаются с выделением Ba.

Нераспыляемые Г. – Ta, Ti, Zr, Nb, Th, а также La, Ce и др. РЗЭ – связывают газы гл. обр. в результате р-рения или адсорбции. Эти Г. помещают в приборы в виде тонкодисперсного порошка (нанесенного на пов-сти нек-рых деталей), пористых таблеток, трубок, колец и др. либо из них изготовляют детали приборов.

Лит. Черепнин Н. В., Вакуумные свойства материалов для электронных приборов, М., 1966

П. В. Ковтуненко.

ГИАЛУРОНОВАЯ КИСЛОТА́, см. *Мукополисахариды.*

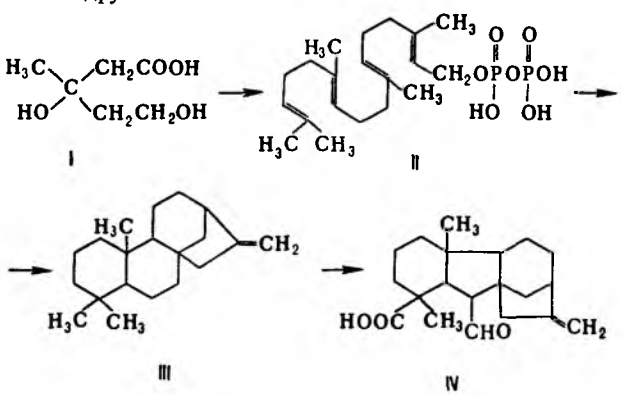
ГИАЦИНТА́ЛЬ [1-бутокси-1-(2-фенилэтокси)этан; бутил-β-феннлэтилацеталь ацетальдегида] $CH_3CH(OCH_2CH_2C_6H_5)(OC_4H_9)$, мол. м. 222,33; бесцв. жидкость с запахом гиацинта; т. кнп. 267–270 °С, 112–113 °С/3 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,9362, n_D^{20} 1,4745–1,4770; т. всп. 120 °С, т. воспл. 130 °С, т. самовоспл. 218 °С; раств. в этаноле, не раств. в воде. В пром-сти получают р-цией винилбутилового эфира $CH_2{=}CHOC_4H_9$ с β-фенилэтиловым спиртом $C_6H_5CH_2CH_2OH$ в присут. каталитич. кол-в кислот. Душистое в-во в парфюмерии.

Л. А. Хейфиц

ГИББЕРЕЛЛИ́НЫ, группа прир. регуляторов роста растений (фитогормонов). Стимулируют деление клеток, рост стебля, ускоряют цветение, задерживают старение листьев и плодов благодаря активированию синтеза нуклеиновых к-т и белков.

По хим. природе Г. – тетрациклич. моно-, ди- и трикарбоновые к-ты, содержащие 20 или 19 атомов С; C_{19}-Г. обычно имеют лактонную группировку. Известно ок. 70 Г.; они обозначаются GA_1, GA_2 (или $ГА_1$, $ГА_2$) и т. д.

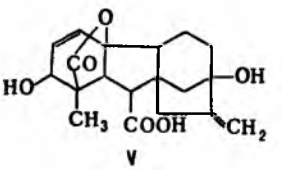
Биосинтез Г. происходит при участии АТФ и ряда ферментов из мевалоновой к-ты (ф-ла I) через промежуточное образование ряда в-в, в т. ч. геранил-геранилпирофосфата (II), каурена (III) и $ГА_{12}$-альдегида (IV), из к-рого получаются другие Г.:



I II III IV

Г. синтезируются не только высшими растениями, но и ми. бактериями, грибами и водорослями. Нек-рые регуляторы роста растений (напр., хлорхолинхлорид), а также гербициды группы тиокарбаматов и хлорацетанилидов ингибируют биосинтез Г. В тканях растений обычно содержится от 0,01 до 1,4 мг Г. на 1 кг сырой массы; особенно много Г. в незрелых семенах. Часть Г. находится в виде эфиров глюкозы.

Важнейший из Г. – гибберелловая к-та, или $ГА_3$ (V); кристаллы, т. пл. 233–235 °С; хорошо раств. в этилацетате, бутаноле, ацетоне, циклогексане, хуже – в воде (0,5%); соли щелочных металлов и аммония хорошо раств. в воде. $ГА_3$ получают в пром-сти культивированием гриба Gibberella fujikuroi (Fusarium moniliforme). Применяют как стимулятор роста бессемянных сортов винограда (30–50 г/га), вишни, цитрусовых, картофеля, ячменя.



V

Лит. Муромцев Г. С., Кореиева В. М., Герасимова Н. М., в кн.: Рост растений и природные регуляторы, М., 1977, с. 193–216; Полевой В. В., Фитогормоны, Л., 1982, с. 144–61, 224–26, Муромцев Г. С., Агнистикова В. Н., Гиббереллины, М., 1984; Gibberellins and plant growth, ed. by H. N. Krishnamoorthy, New Delhi, [1975]; Graebe J. F., Ropers H. J., в кн.: Phytohormones and related compounds, v. 1, Amst., 1978, p. 107–204

Г. С. Швиндлерман.

ГИ́ББСА ПРА́ВИЛО ФАЗ, см. *Фаз правило.*

ГИ́ББСА ЭНЕ́РГИЯ, см. *Термодинамические потенциалы.*

ГИ́ББСА – ДЮГЕ́МА УРАВНЕ́НИЕ, связывает изменения т-ры T, давления p и хим. потенциалов μ_i компонентов равновесных термодинамич. систем. В общем виде записывается в форме:

$$SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0,$$

где S и V – энтропия и объем системы соотв., n_i – число молей i-того компонента. Для процессов, происходящих при постоянных T и p, Г. – Д. у. устанавливает связь между изменениями хим. потенциалов компонентов и наиб. широко используется в термодинамике р-ров. Для р-ров неэлектролитов употребительны след. формы ур-ния:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0;\ \sum_i x_i d\mu_i = 0$$

$$\sum_i x_i d\ln a_i = 0,$$

где $x_i = n_i / \sum_i n_i$ – молярная доля i-того компонента, a_i – его активность, связанная с μ_i соотношением:

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT\ln a_i$$

($\mu_i^{\ominus}$ – хим. потенциал компонента в стандартном состоянии, R – газовая постоянная). Форма записи Г.–Д. у. для коэффициентов активности γ_i зависит от способа выражения концентрации (в молярных долях, молярности или моляльности). При выраженни концентрации в молярных долях для р-ров неэлектролитов $\gamma_i = a_i/x_i$ и Г.–Д. у. имеет вид: $\sum x_i d \ln \gamma_i = 0$. Для р-ров электролитов разработаны спец. формы записи Г.–Д. у.

Г.–Д. у. позволяет определять зависимость от состава хим. потенциала, активности или коэф. активности одного из компонентов бинарного р-ра, если подобная зависимость известна для др. компонента (в случае многокомпонентных р-ров – для всех остальных компонентов). Г.–Д. у. применяют также для определения активности компонентов бинарного р-ра по данным о равновесном общем давлении пара над р-ром при данной T; с его помощью проверяют термодинамич. согласованность экспериментально определенных значений активности в-в (см. *Активность термодинамическая*).

Ур-ние предложено Дж. Гиббсом в 1876; его приложения впервые рассмотрены П. Дюгемом (Дюэмом) в 1886.

Лит. см. при статьях *Активность*, *Растворы электролитов*, *Растворы неэлектролитов*

В. А. Михайлов

ГИБКИЕ ПРОИЗВОДСТВА, способны к оперативной перестройке в зависимости от ассортимента и кач-ва выпускаемой продукции, внда (состава) сырья, условий энергообеспечения и др. без принципиальных изменений технол. оборудования.

Для произ-в, перерабатывающих разл. минер. сырье (нефть, полиметаллич. руды, апатиты, фосфориты и др.), особое значение имеет гибкость по потоку сырья. Горнодобывающая пром-сть переходит на эксплуатацию месторождений, все более бедных целевыми компонентами полезных ископаемых, хим. и минералогич. состав к-рых в значит. степени изменяется не только по географич. районам, но и по площади отдельных месторождений, пластам залегания и т. п. Поэтому технол. схемы перерабатывающих хим. произ-в должны быть приспособлены к частым колебаниям состава исходного сырья. Типичный пример – *каталитический крекинг*, к-рый отличается от др. нефтеперерабатывающих произ-в большой эксплуатац. гибкостью, что позволяет использовать практически любое (в т. ч. тяжелое) сырье для получения высококачеств. нефтепродуктов.

Гибкость по ассортименту продукции важна как для миоготоннажных произ-в близких по составу продуктов, так и для малотоннажных, характеризующихся большим разнообразием ассортимента, спрос на к-рый неустойчив и не поддается жесткому планнрованию. В обоих случаях требуется небольшая перестройка технол. схем произ-в: серной к-ты и олеума, разл. модификаций пластич. масс (напр., полнэтилена), лаков (напр., эпоксидных) и красок (напр., масляных), орг. красителей (напр., кубовых), присадок (напр., антиокислительных), ингибиторов (напр, пассивирующих) и т. п.

Лит., Легасов В. А., Сафоиов М. С, «Хим пром-сть», 1985, № 8, с 470–477

В. А. Легасов

ГИБРИДИЗА́ЦИЯ А́ТОМНЫХ ОРБИТА́ЛЕЙ, квантовохим. способ описания перестройкн орбиталей атома в молекуле по сравнению со своб. атомом. Являясь формальным мат. приемом, Г. а. о. позволяет отразить нарушение сферич. симметрии распределения электронной плотностн атома при образовании хим связи. Сущность Г а. о. состоит в том, что электрон молекулы вблнзн выделенного атомного ядра характеризуется не отдельной атомиой орбиталью (АО), а линейной комбинацией атомных орбиталей с разл. значениями азимутального и магнитного квантовых чисел. Такая линейная комбинация наз. гибридной (гибридизированной) орбиталью (ГО). Как правило, гибрндизация затрагивает лишь высшие и близкие по энергии занятые АО своб. атома Напр, для атомов элементов второго периода пернодич. системы тнпичная форма ГО φ_g – линейная комбинация 2*s*-орбитали φ_s и 2*p*-орбиталей φ_{p_x}, φ_{p_y}, φ_{p_z} с численными коэффициентами α и β_x, β_y, β_z:

$$\varphi_g = \alpha\varphi_s + \beta_x\varphi_{p_x} + \beta_y\varphi_{p_y} + \beta_z\varphi_{p_z}$$

ГО обладают более низкой симметрией, чем составляющие их АО. Так, распределение электронной плотности, отвечающее указанной ГО φ_g, смещено от атомного ядра в направлении вектора n с координатами β_x, β_y, β_z; вектор n является осью симметрий ГО (рис. 1). При изменеиии ориентации в пространстве осей координат коэффициенты линейной комбинации могут изменяться, однако остается постоянным отношение сумм квадратов коэффициентов для данного значения азнмутального квантового числа. Это отношение определяет тип ГО. Напр., орбиталь φ_g относится к типу $s^a p^b$, где a и b – числа, подобранные так, чтобы $a : b = \alpha^2 : (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)$. Обычно принимают $a = 1$, $b = 1$, 2 или 3.

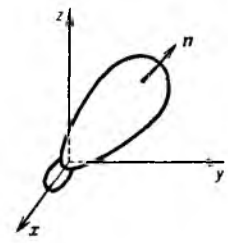


Рис 1 Гибридиая орбиталь, образованная из 2*s*- н 2*p*-атомных орбиталей, *x*, *y*, *z* – координатные оси, *n* – ось снмметрин

Как правило, гибридные орбитали данного атома в молекуле относятся к одному типу, к-рый называют типом гибридизации атома. Так, атом N в молекуле аммиака имеет Г. а. о. типа sp^3, атом С в молекуле этилена – sp^2-гибридизацию, атом С в молекуле ацетилена – sp-гибридизацию. Это дает основание отождествлять тип гибридизации атома в молекуле с символом его некоей гипотетич. электронной конфигурацни.

Обычно система ГО строится таким образом, чтобы для разных орбиталей одного атома интегралы перекрывания былн равны нулю (см. *Молекулярные интегралы*). Кроме того, каждая орбиталь в молекуле либо остается негибридизированной АО, либо выбирается гибридизнрованной по определенному типу. Этим требованням удовлетворяют неск. наборов орбиталей. Напр, атом О в молекуле H_2O можно считать как sp^2-, так и sp^3-гибрндизированным. Оси симметрии всех орбнталей обычно образуют симметричную фнгуру (см. рнс. 2). Операции снмметрии этой фигуры переводят ГО

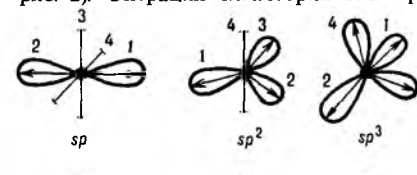


Рис 2 Система гибридных орбиталей sp^n-типа (*1*, *2*, *3*, *4*), *а*, *б*, *в* соответствуют n = 1, 2, 3 Оси симметрии негибридизированных атомных орбиталей изображены отрезкамн Стрелками указано иаправление смещения электронной плотности

одного атома друг в друга. Такие ГО наз. эквивалентными. Напр., линейная комбинация четырех валентных АО атома С приводит к четырем sp^3-гибридным орбнталям, оси симметрии к-рых по отношению друг к другу расположены под углом 109,5°, т. е. направлены по углам тетраэдра (рис. 2, *в*).

Представление о Г. а. о. используется для изучения закономерностей изменения электронной плотности молекулы вблизи к.-л. атомного ядра в зависимости от его окружения, т. е. позволяет установить связь между электронным строением молекулы и ее структурой. При этом возможны разл. подходы к анализу этой связи. Если известно геом. расположение атомных ядер, расчет волновой ф-цнн молекулы можно свести к изучению парных взаимод. соседних атомов (см. *Валентных связей метод*, *Молекулярных орбиталей методы*). Для такого расчета выбирают одну из возможных систем ГО и располагают ее в пространстве так, чтобы обеспечить макс. перекрывание отдельных пар ГО разных атомов. Другой подход применяется в *неэмпирических методах* квантовой химии, в к-рых все взаимод. атомов в молекуле учитываются одновременно и волновая

ф-ция молекулы не зависит от того, атомные или гибридизированные орбитали используются для расчета. В этом случае ГО строят после определения волновой ф-ции молекулы таким образом, чтобы в отдельных областях пространства распределение электронной плотности можно было описать одной ГО. В обоих подходах тип Г. а. о. обусловлен геом. конфигурацией молекулы и для большинства равновесных конфигураций оба подхода приводят к близким формам ГО.

В теоретич. химии для систематизации эксперимент. данных о равновесных конфигурациях молекул часто применяют феноменологич. подход, в рамках к-рого атомы данного элемента склонны к гибридизации определенного типа, а тип гибридизации определяет взаимное расположение ядер ближайшего окружения. Отклонение конфигурации молекулы от симметричной связывают с взаимод. хим. связей (напр., с отталкиванием пар электронов, образующих связь). В такой форме представления о Г. а. о. используются в стереохимии.

Понятие о Г. а. о. введено в химию Л. Полингом в 1931.

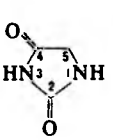
Лит.: Гиллеспи Р., Геометрия молекул, пер. с англ., М., 1975; Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М., Теория строения молекул, М., 1979.

В. И. Пупышев.

ГИБРИДНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА, основаны на сочетании методов разделения смесей и определения (обнаружения) компонентов. Часто реализуются в одном аналит. приборе. К Г. м. а. относятся, напр., *газовая хроматография*, *жидкостная хроматография*, *ионная хроматография*, *хромато-масс-спектрометрия*, в к-рых разделенные на хроматографич. колонке компоненты определяют с помощью разл. детекторов, а также методы, включающие экстракционное разделение ионов металлов с последующим анализом экстракта физ.-хим. или физ. методами – атомно-абсорбционным, полярографич., фотометрич. и другими.

Ю. А. Золотов.

ГИДАНТОИН (2,4-имидазолидиндион, гликолилмочевина), мол. м. 100,08; бесцв. кристаллы; т. пл. 220 °С; раств. в этаноле, уксусной к-те, р-рах щелочей, плохо – в эфире, воде (pK_a 9,12).



Под действием $Ba(OH)_2$ гидролизуется до гидантоиновой к-ты $H_2NC(O)NHCH_2COOH$. С NaOH или KOH образует глицин. Электроф. замещение идет в положение 1. При р-ции с NaClO образует 1-хлор- или 1,3-дихлорзамещенные, с Cl_2, Br_2 – 5-галогензамещенные. Атом галогена в производных активен и легко замещается на гидрокси- и аминогруппы. С карбонильными соед. образует 5-алкилиденовые производные, с формальдегидом – 5-гидроксиметильные.

Г. получают из глицина или его эфиров по р-циям:

$$CH_2\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown NH_2\cdot HCl\end{matrix} + KCNO \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown NHCONH_2\end{matrix} \xrightarrow[t]{HCl,\ H_2SO_4} Г.$$

$$H_2NCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H_2N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\rightarrow H_2NCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2 \xrightarrow{-NH_3} Г.$$

Общий способ получения Г. и его 5-замещенных из карбонильных соед., HCN и $(NH_4)_2CO_3$ – одна из *Бухерера реакций*.

Г. – антисептик, инсектицид, стабилизатор поливинилхлорида, загуститель для пластичных смазок, антивуалирующее в-во в фотографии.

Важнейшее прир. производное Г. – 5-уреидогидантоин (аллантоин). Содержится в *зародышах* и *листьях растений*, в эмбрионах и моче большинства животных. Получают его окислением мочевой к-ты. Аллантоин заживляет раны. Др. производные Г. – лек. ср-ва, напр. *фурадонин*, дифенин (см. *Противосудорожные средства*).

Лит.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 5, М., 1961, с. 203–11; Баранов С. Н., «Ж. орг. химии», 1962, т. 32, в. 4, с. 1230–35; Chemistry of carbon compounds, v. 4, PtA, L.–N. Y.–[a. o.], 1957, p. 314–16.

В. В. Микульшина.

ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ, применяют в кач-ве рабочего тела в разл. гидравлич. системах, в к-рых необходимое усилие передается через жидкую среду для приведения в действие исполнит. механизмов. Г. ж. используют в гидропередачах самолетов, экскаваторов, кранов, бульдозеров и др. машин, в тормозных системах автомобилей, в гидравлич. системах пром. оборудования и т. д.

Г. ж. должны обладать определенным комплексом физ.-хим. и эксплуатац. св-в. Так, они должны быть устойчивыми при хранении и эксплуатации, не образовывать осадков; иметь малый коэф. сжимаемости, возможно больший модуль объемной упругости, низкие т-ры замерзания (от – 35 до – 70 °С), высокие т-ры воспламенения и вспышки (в открытом тигле 100–200 °С), малое давление насыщ. паров; обладать малой вспениваемостью, хорошими смазочными и *противоизносными св-вами*; не содержать мех. загрязнений, особенно абразивных частиц, их вязкость не должна резко изменяться с т-рой. Кроме того, Г. ж. не должны вызывать коррозию металлов и разрушать др. конструкционные материалы, в частности уплотнительные резины. В ряде случаев необходимы негорючие жидкости.

Г. ж. применяют в широком диапазоне т-р (от – 60 до 200 °С) и давлений (до 50 МПа). Различают три группы Г. ж.: маловязкие (вязкость 3,5–5 мм²/с при 50 °С) – для малоинерционных гидроприводов; средневязкие (8–14 мм²/с при 50 °С) – общего назначения; высоковязкие (20–90 мм²/с при 50 °С) – гл. обр. для приводов дорожно-строит. и индустриальных механизмов, а также для систем управления винтами регулируемого шага кораблей. Основой большинства Г. ж. служат высокоочищенные нефтяные фракции. Негорючие Г. ж. изготовляют на водно-глицериновой основе. Реже используют спиртово-глицериновые смеси, полиорганосилоксановые соед., сложные эфиры фосфорной к-ты, фтор- и фторхлоруглероды и др. Для приготовления тормозных жидкостей используют гликоли, эфиры гликолей, спиртово-касторовые смеси. Для достижения необходимого уровня эксплуатац. св-в в Г. ж. вводят присадки: загущающие (вязкостные), противоокислительные, противоизносные, противокоррозионные, противопенные, стабилизаторы набухания резин и др.

Лит.: Товарные нефтепродукты, свойства и применение. Справочник, под ред. В. М. Школьникова, 2 изд., М., 1978; Кондаков Л. А., Рабочие жидкости и уплотнения гидравлических систем, М., 1982.

А. А. Братков.

ГИДРАВЛИЧЕСКИЙ ТРАНСПОРТ, см. *Пневмо- и гидротранспорт.*

ГИДРАЗИДЫ АРИЛСУЛЬФОКИСЛОТ (арилсульфонилгидразиды), соединения общих ф-л $ArSO_2NHNRR'$ и $RR'NNHSO_2-A-SO_2NHNRR'$, где R и R′ – H, алкил; Ar – феиил и его замещенные, A – фенилен и др.

Г. а. – кристаллы с т. пл. выше 100 °С. Хорошо раств. в ацетоне, ограниченно в спирте, хлороформе, бензоле, не раств. в воде, углеводородах, CCl_4, дихлорэтане и др. Разлагаются при 110–150 °С, если R = R′ = H разложение происходит по р-циям:

$$4ArSO_2NHNH_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O + ArS-SAr + ArSO_2-SO_2Ar$$

$$2NH_2NHSO_2-A-SO_2NHNH_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O + 6H_2O + [-S-A-S-]_n + [-S-A-SO_2-]_n$$

Первичные продукты распада – арилсульфиновые к-ты ArS(O)OH и диимин HN = NH. Распад Г. а. инициируют окислители, соли металлов переменной валентности в выс-

шей степени окисления. В присут. оснований наблюдается аномальный распад – с промежут. образованием аминонитренов:

$$ArSO_2NHNRR' \xrightarrow[-ArSO_2]{} [:\dot{N}—NRR'] \rightarrow N_2 + R-R'$$

Г. а. восстанавливают спиртовой р-р $AgNO_3$ и р-р Фелинга; эти р-ции используют для их качеств. обнаружения. Разлагаются I_2 до диарилдисульфидов Ar_2S_2, N_2 и H_2O, бромом – до арилсульфонилбромидов $ArSO_2Br$, N_2 и HBr. Гидролизуются при кипячении с водой, разлагаются спиртом. Под действием Zn в CH_3COOH восстанавливаются до арилсульфониламидов $ArSO_2NH_2$. Амфотерны, дают малостабильные соли с к-тами и щелочами. См. также *Гидразина замещенные органические.*

Г. а. получают взаимод. арилсульфонилхлоридов с гидразингидратом или гидразинсульфатом (либо с их орг. производными). Р-ции проводят при т-ре до 20 °С в водных, водно-спиртовых р-рах щелочей, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, CH_3COONa или их суспензиях в орг. р-рителях. Г. а. количественно получают также при обработке р-ров арилсульфонилхлоридов в орг. р-рителях безводным гидразином при охлаждении.

Г. а. – эффективные порообразователи (газовые числа приведены в табл.) в произ-ве губчатых резин, пенопластов на основе ПВХ, полиэфиров, полиамидов, полистирола, полиолефинов, сополимеров стирола с акрилонитрилом и др. Г. а. обеспечивают тонкую однородную структуру пор, при этом в большинстве случаев полимеры не обесцвечиваются и не меняют окраски. В нек-рых случаях Г. а. придают изделиям слабый запах. Г. а. применяют также в орг. синтезе при получении диазоалканов, альдегидов, сульфиновых к-т и аром. углеводородов. Св-ва наиб. важных представителей Г. а. приведены в таблице.

СВОЙСТВА АРИЛСУЛЬФОНИЛГИДРАЗИДОВ

Соединение	Торговая марка (СССР)	Т. пл., °С	Т. разл., °С	Газовое число, кг/м³
Бензолсульфонилгидразид $C_6H_5SO_2NHNH_2$	ЧХЗ-9, гидразид СБ	103–104	130–140	0,115–0,130
п-Толуолсульфонилгидразид *п*-$CH_3C_6H_4SO_2NHNH_2$	—	—	120	0,110–0,125
Метиловый эфир *п*-гидразинсульфонилфенилкарбаминовой к-ты *п*-$CH_3OOCHNC_6H_4-SO_2NHNH_2$	ЧХЗ-5	160	150–170	0,094–0,120
1,3-Бензолдисульфонилгидразид 1,3-$C_6H_4(SO_2NHNH_2)_2$	ДФ-9, Дигидразид СБ	157–158	163	0,170
4,4'-Оксидибензолсульфонилгидразид 4,4'-$H_2NNHSO_2C_6H_4O-C_6H_4SO_2NHNH_2$	Дигидразид СДО	138	164	0,125
3,3'-Сульфониддибензолсульфонилгидразид 3,3'-$H_2NNHSO_2C_6H_4SO_2-C_6H_4SO_2NHNH_2$	ДФ-10	147	155–165	0,180

Г. а. горючи, воспламеняются при соприкосновении с искрой. Так, для 4,4'-оксидибензолсульфонилгидразида т. воспл. 162,5 °С, ниж. порог воспламенения пылевоздушной смеси 6,1 г/м³. Хранят Г. а. при т-ре не выше 40 °С в отсутствие влаги и окислителей. Они безвредны для теплокровных, за исключением метилового эфира *п*-гидразиносульфонилфенилкарбаминовой к-ты. Для этого эфира $ЛД_{50}$ 350 мг/кг (крысы, перорально), ПДК 0,05 мг/м³; при концентрации 20–30 мг/м³ (экспозиция 1 ч) вызывает гибель 66% крыс; поражает центр. нервную систему и кроветворные органы.

Лит.: Иоффе Б. В., Кузнецов М. А., Потехин А. А., Химия органических производных гидразина, Л., 1979; Химические добавки к полимерам. Справочник, под ред. И. П. Масловой, 2 изд., М., 1981.

А. Ф. Коломиец, Н. Д. Чкаников.

ГИДРАЗИ́ДЫ КАРБО́НОВЫХ КИСЛО́Т, см. *Гидразина замещенные органические.*

ГИДРАЗИ́ЛЬНЫЕ РАДИКА́ЛЫ, соед. общей ф-лы RR'NNR'' (R и R' = H, Alk, Ar; R'' – часто пикрил), образуются при фотолизе и окислении гидразинов. Многие Г. р. получены в индивидуальном состоянии. Наиб. известен N, N-*дифенил*-N'-*пикрилгидразильный радикал.* Г. р. рекомбинируют со своб. радикалами, многие димеризуются.

Лит.: Розанцев Э. Г., Шолле В. Д., Органическая химия свободных радикалов, М., 1979.

ГИДРАЗИ́Н N_2H_4 (диамид), бесцв. дымящая на воздухе жидкость с неприятным запахом. Длина связи N—N 0,1449 нм, N—H 0,1021 нм; угол HNH 106°, NNH – 112°, угол между плоскостями групп NH_2 91° (*гош*-конформация); μ $6,04 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Т. кип 113,5 °С; давление пара 18,6 гПа (25 °С); C_p^0 98,83 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 12,66 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 44,77 кДж/моль; S^0_{298} 121,3 Дж/(моль·К); η 0,90 мПа·с; γ 66,7 мН/м; ρ $0,625 \cdot 10^5$ Ом·м; ε 51,7; n_D^{22} 1,4695 (см. также табл.).

Г. смешивается в любых соотношениях с водой, жидким NH_3, спиртом; в неполярных р-рителях раств. плохо. С водой образует моногидрат, или гидразингидрат (т. пл. – 51,6 °С, т. кип. 118,5 °С), тетрагидрат (т. пл. – 80 °С, т-ра эвтектики моногидрат – тетрагидрат – 87 °С), а также азеотроп (58,5 мол. % Г.; т. кип. 120,5 °С). Жидкий Г. ассоциирован и слабо ионизован ($2N_2H_4 \rightleftarrows N_2H_5^+ + N_2H_3^-$; $K \approx 10^{-13}$). В нем хорошо раств. мн. соли, напр. LiCl, $CaCl_2$, $NaNO_3$, $NaClO_4$, $Mg(ClO_4)_2$. Большинство солей кристаллизуется из безводного Г. и гидразингидрата в виде прочных сольватов, напр. $[Li(N_2H_4)_2]ClO_4$, $[Mg(N_2H_4)_2](NO_3)_2$. В таких комплексах молекулы Г. служат мостиковыми бидентатными или монодентатными лигандами. Энергия связи ионов непереходных металлов с Г. выше, чем с NH_3 и водой.

Г. термически малостабилен. Распад его в жидком и газообразном состояниях происходит с выделением тепла по ур-ниям:

$$N_2H_4 \rightarrow {}^4/_3NH_3 + {}^1/_3N_2 + 111,8\ кДж \quad (1)$$

$$N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2H_2 + 50,5\ кДж \quad (2)$$

При 200–300 °С в отсутствие катализаторов преобладает направление (1). Металлы ускоряют разложение паров Г., при этом их каталитич. активность изменяется в ряду Ir > > Rh > Ni ≈ Pt ≈ Co ≈ Ru > Pd ≈ Ag ≈ Cu. Родий, Pt и Pd направляют процесс по р-ции (2). В присут. остальных металлов ее вклад менее 10%.

Г. – сильный восстановитель. Интенсивно окисляется O_2 воздуха до N_2, NH_3, H_2O; пар Г. горит синим пламенем. В щелочной среде окисляется медленно, ионы переходных металлов, особенно Cu^{2+}, ускоряют эту р-цию. Окисляется солями Ce^{4+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+} до NH_3, N_2 и воды, I_2, Br_2, Cl_2, BrO_3^-, IO_3^-, IO_4^-, MnO_4^- до N_2 и воды, H_2O_2, HNO_2, $S_2O_8^{2-}$, Mo(VI) до NH_3, иногда до N_2O. Нек-рые соли переходных металлов восстанавливаются Г. до металлов.

В водном р-ре Г. – слабое основание, образующее одно- и двухзарядные ионы гидразония:

$$N_2H_4 + H_2O \rightleftarrows N_2H_5^+ + OH^- \quad pK = 6,5,$$

$$N_2H_5^+ + H_2O \rightleftarrows N_2H_6^{2+} + OH^- \quad pK = 15,2$$

Известно большое число солей, отвечающих обеим ионным формам гидразония, св-ва наиб. важных из них приведены в таблице.

При алкилировании или арилировании Г. образуются алкил- и арилгидразины, при р-ции с карбонильными соед. – гидразоны и азины (см. *Гидразина замещенные органические*). Примеры неорг. производных Г., образующихся при замещении атомов H, – гидразинсерная к-та $N_2H_3SO_3H$, тетрафторгидразин N_2F_4. При действии амидов, гидридов или своб. металлов на безводный Г. образуются весьма взрывоопасные гидразиды, напр. $NaHNNH_2$, используемые

СВОЙСТВА ГИДРАЗИНА И СОЛЕЙ ГИДРАЗОНИЯ

Соединение	Кристаллич. решетка	Пространств. группа	Т. пл., °С	Т. разл., °С	Плотн. при 25°С, г/см³	Р-римость в воде при 25°С, г в 100 г	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль
N_2H_4	Моноклинная	$P2_{1/m}$	1,5	< 200	1,004*	Неограниченно	50,50
$N_2H_6SO_4$	Ромбическая	$P2_12_12_1$	254	< 270	1,38	3,42	—
$(N_2H_5)_2SO_4$	Моноклинная	$P24_c$	110	< 180	1,75	202,2	– 955,6
α-$N_2H_5NO_3$	Кубическая	$Pm3m$	70,7	< 300	1,68	76,6	– 251,6
N_2H_5Cl	Ромбическая	Fdd	92	—	—	179	– 194,3
$N_2H_6Cl_2$	Кубическая	$Pa3$	198	—	—	36,6	– 363,8
$N_2H_5N_3$	Моноклинная	$P2_{1/b}$	75	130–170	1,40	раств.	246
$N_2H_5ClO_4$	Моноклинная	$C_{2/c}$	142,4	150–220	1,91	раств.	– 176,2

* Плотн. твердого 1,146 г/см³.

как реагенты в орг. синтезе. Будучи донором электронных пар, Г. может образовывать молекулярные комплексы с к-тами Льюиса (*L*) типа $N_2H_4 \cdot L$ и $N_2H_4 \cdot 2L$. Наиб. важные из них – кристаллич. гидразинборан $N_2H_4 \cdot BH_3$ ($\Delta H^0_{обр}$ – 43 кДж/моль) и гидразинбисборан $N_2H_4 \cdot 2BH_3$ ($\Delta H^0_{обр}$ – 127 кДж/моль). Оба соед., по зарубежным данным, – энергоемкое ракетное горючее.

Г. *получают окислением* NH_3 *или* $CO(NH_2)_2$ гипохлоритом Na:

$$NH_3 + NaOCl \xrightarrow{-NaOH} NH_2Cl \xrightarrow{NH_3} N_2H_5Cl \qquad (1)$$

$$CO(NH_2)_2 + NaOCl + 2NaOH \rightarrow N_2H_4 + H_2O + NaCl + Na_2CO_3 \qquad (2)$$

Р-цию (1) проводят при 160 °С и 2,5–3,0 МПа, р-цию (2) – при т-ре выше 100 °С и нормальном давлении для предупреждения побочной р-ции: $2NH_2Cl + N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2NH_4Cl$ в смесь добавляют, напр., глицерин или желатину. Полученную смесь растворяют в 50%-ной H_2SO_4 и получают 2–3%-ные р-ры сульфата Г., к-рые затем обрабатывают NH_3 и концентрируют (до содержания Г. 60%) дистилляцией при нормальном давлении или в вакууме; 70–90%-ный Г. *получают*, напр., экстрактивной дистилляцией с анилином, 1,2,6-гексатринитрилом, безводный Г. – обработкой гидразингидрата твердым NaOH с послед. перегонкой над NaOH, вымораживанием конц. водного р-ра Г., пиролизом цианурата $N_2H_4 \cdot 3HCNO$ при 147 °С. Г. можно также получить р-цией элементного хлора с NH_3 при – 30 °С, плазмохимическим или радиохимическим разложением NH_3.

Обнаруживают Г. по образованию окрашенных соед. с нек-рыми альдегидами, напр. с диметиламинобензальдегидом.

Г., 1,1-диметилгидразин и их смеси – горючие компоненты в ракетных топливах. Г. используют также как горючее в топливных элементах, ингибитор коррозии паровых котлов, для получения чистых металлов (Cu, Ni и др.) из их оксидов и солей. Г., его соли и гидраты применяют: в произ-ве порообразователей (напр., бензолсульфонилгидразида), инсектицидов, ВВ, регуляторов роста растений (напр., гидразида малеиновой к-ты), лек. ср-в (напр., противотуберкулезного ср-ва – гидразида изоникотиновой к-ты); как реактивы (в частности, для обнаружения карбонильных групп, гипохлоритов и хлоратов); для получения промежут. продуктов и красителей; в кач-ве добавок в стекломассу (напр., для устранения тусклости стекол); как реагенты для очистки пром. газов от CO_2 и меркаптанов.

Г. и его водные р-ры сильно ядовиты, раздражают слизистые оболочки, глаза и дыхат. пути, поражают центр. нервную систему и печень. При попадании Г. на кожу требуется немедленная ее обработка водой или слабым р-ром к-т; ПДК 0,1 мг/г³, пороговая концентрация, приводящая к миним. нарушениям высшей нервной деятельности, 0,02 мг/л, концентрация 0,0039 мг/л переносится 60 мин, 0,013 мг/л – 10 мин, смертельная концентрация 1–2 мг/л. Пром. сточные воды, содержащие Г., обрабатывают Cl_2 или хлорной известью либо пропускают через адсорберы с активным углем, стекловатой, золой, шлаком. Г. образует взрывоопасные смеси с воздухом и O_2, способен к воспламенению в присут. асбеста, угля, оксидов Cu, Fe, Hg и др.; в воздухе т. всп. 270 °С (в чистом O_2 и в присут. металлов и их оксидов т-ра вспышки понижается); нижний КПВ 4,7%.

Лит.: Одрит Л., Огг Б., Химия гидразина, пер. с англ., М., 1954; Грехов А.П., Веселов В. Я., Физическая химия гидразина, К., 1979; Коровин Н. В., Гидразин, М., 1980.

В. Я. Росоловский, Н. С. Торочешников.

ГИДРАЗИНА ЗАМЕЩЁННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ, содержат до четырех орг. остатков в молекуле гидразина (Г.). Различают: 1) монозамещенные, *сим-* и *несим-*дизамещенные, три- и тетразамещенные Г., содержащие алифатич. (алкилгидразины), ароматич. (арилгидразины) или гетероциклич. остатки в Г.; *сим-*дизамещенные Г. наз. также гидразосоединениями, напр. гидразобензол (см. табл.); 2) гидразиды – моно- и диацилзамещенные Г., соотв. первичные $RCONHNH_2$ и вторичные RCONHNHCOR; 3) гидразоны и *азины* – производные Г. соотв. с одной и двумя молекулами альдегида или кетона $RR'C{=}NNH_2$ и $RR'C{=}NN{=}CRR'$ (где R – Alk, Ar; R' = H, Alk, Ar). См. также *Гидразиды арилсульфокислот.*

СВОЙСТВА АЛКИЛ- И АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРАЗИНОВ

Соединение	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	pK_a	$\Delta H^0_{раств}$ в воде, кДж/моль
Метилгидразин* CH_3NHNH_2	87,5	– 52,4	0,873	1,4328	7,87	26
Этилгидразин $C_2H_5NHNH_2$	100	—	0,847	1,4308	7,91	44
Диметилгидразин* $(CH_3)_2NNH_2$	63	– 57	0,791	1,4084	7,21	25
Триметилгидразин $(CH_3)_2NNHCH_3$	59,5	—	0,772	1,4031	6,58	33
Тетраметилгидразин $(CH_3)_2NN(CH_3)_2$	74,2	—	0,772	—	6,10	42
Фенилгидразин $C_6H_5NHNH_2$	243,5	19,6	1,098	—	5,27	—
Гидразобензол $C_6H_5NHNHC_6H_5$	Разл.	131	1,158			

* Значения $\Delta H^0_{обр}$ (в кДж/моль) и вязкости η^{25} (в мПа·с) для метил- и *несим-*диметилгидразинов составляют соотв. – 53 и 0,893, – 53,5 и 0,51.

Низшие алкилгидразины (до C_{11}) – гигроскопичные, дымящие на воздухе, весьма агрессивные (разъедают кожу, каучук, отчасти даже стекло) жидкости со специфич. запахом; раств. в спирте, эфире и воде (с разогреванием). Высшие – кристаллич. в-ва. Колебательные и ЯМР-спектры низших алкилгидразинов свидетельствуют о наличии межмолекулярной ассоциации с большей энергией (8–10 кДж/моль), чем в Г. В масс-спектрах всех алкилгидразинов надежно регистрируются молекулярные ионы, к-рые благодаря делокализации положит. заряда между обоими атомами N распадаются в дальнейшем не по связи N—N, а по связям β-CC или CN. Моно- и диалкилгидразины – основания той же силы, что и Г.; три- и тетраалкилгидразины значительно менее основны. С к-тами алкилгидразины образуют кислые и нейтральные соли. Хорошо кристаллизуются обычно гидросульфаты, оксалаты, пикраты. Гидрохлориды низших моноалкилгидразинов весьма гигроскопичны и не имеют четких т-р плавления, а гидрохлориды аралкилгидразинов кристаллизуются легко.

Моноарил- и *несим*-диарилгидразины – кристаллич. в-ва или вязкие жидкости, разлагающиеся вблизи своих т-р кипения; слабые основания. *сим*-Диарилгидразины, напр. гидразобензол, и триарилгидразины солей с к-тами не образуют, но в их присут. претерпевают скелетные перегруппировки – бензидиновую и семидиновую, приводящие к промежут. продуктам для синтеза красителей и лек. ср-в.

Большинство гидразонов и первичные гидразиды (напр., гидразид уксусной к-ты; т. пл. 67 °С) – твердые в-ва; слабые основания, образуют соли только с сильными минер. к-тами. Вторичные гидразиды образуют соли со щелочами.

Г. з. о. – сильные восстановители. Атмосферный кислород медленно окисляет их уже при комнатной т-ре; на сильно развитых поверхностях они могут самовоспламеняться. Тетраметилгидразин более устойчив к окислению, чем др. метилгидразины. Качеств. определение Г. з. о. основано на восстановлении солей Cu (реактив Фелинга) или Ag_2O; для их количеств. определения используются иодо- или иодатометрия, вольтамперометрия и др. Моноалкил(или арил)гидразины окисляются по схеме: $RNHNH_2 \xrightarrow{[O]} RH + N_2 + H_2O$; окисление *сим*- и *несим*-диалкилгидразинов приводит соотв. к азоалканам и тетразенам (через промежуточные аминонитрены):

$$RNH-NHR \xrightarrow{[O]} RN=NR+H_2O$$

$$R_2N-NH_2 \xrightarrow{[O]} [R_2N\ddot{N}:] \xrightarrow{R_2N-NH_2}$$

$$\longrightarrow [R_2NNH-NHNR_2] \xrightarrow{[O]} R_2NN=NNR_2+H_2O$$

сим-Диарилгидразины очень легко окисляются, особенно в щелочных средах. Так, при автоокислении гидразобензола в спирте образуется азобензол и H_2O_2, а при его окислит.-восстановит. диспропорционировании при повыш. т-рах – азобензол и анилин. Три- и тетраарилгидразины – весьма слабые восстановители. Окисление гидразида 3-аминонафталевой к-ты (люминола) в щелочной среде сопровождается интенсивным голубым свечением; это св-во характерно для нек-рых др. сходно построенных гидразидов.

Действием HNO_2 на алкил- или арилгидразины получают их нитрозопроизводные, к-рые м. б. превращены в амины или азиды:

$$RNH-NH_2+HNO_2 \longrightarrow RN(NO)NH_2 \begin{cases} \xrightarrow{t} RNH_2+N_2O \\ \xrightarrow{H^+} RN_3+H_2O \end{cases}$$

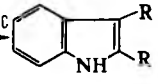
Гидразиды взаимод. с HNO_2, образуя азиды, из к-рых м. б. получены амины (р-ция Курциуса); последовательность этих р-ций – удобный способ перехода от карбоновых к-т к аминам.

Алкилгидразоны весьма реакционноспособны: гидролизуются в кислых средах на алкилгидразины и карбонильные соед., с алкилгидразинами вступают в р-цию обмена (перегидразинирование):

$$CH_3NHN=CR_2 + C_2H_5NHNH_2 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows C_2H_5NHN=CR_2 + CH_3NHNH_2$$

Арилгидразоны в кислых средах претерпевают термич. перегруппировку (р-ция Фишера), приводящую к производным индола:

$$C_6H_5NHN=CRCH_2R \xrightarrow[H^+]{180-200\,^\circ C}$$



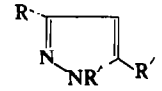
Незамещенные гидразоны (не содержат орг. заместителей в группе NH_2) в присут. щелочей разлагаются с образованием углеводородов (р-ция Кижнера – Вольфа):

$$R_2C=NNH_2 \xrightarrow{60-80\,^\circ C} R_2CH_2 + N_2,$$

что является удобным способом восстановления карбонильных соединений.

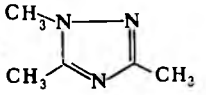
Р-ции алкил- и арилгидразинов, протекающие с участием обоих атомов N, приводят к разл. гетероциклич. соединениям. Так, из фенилгидразина и ацетоуксусного эфира получают 1-фенил-3-метилпиразолон – промежут. продукт в синтезе жаропонижающих лек. ср-в и красителей. Конденсация моноалкилгидразинов с 1,3-дикетонами приводит к производным пиразола:

$$RCOCH_2COR+R'NH-NH_2 \longrightarrow$$



С α, β-ненасыщенными альдегидами и кетонами образуются производные пиразолина, с диациламинами – производные 1,2,4-триазола, напр.:

$$CH_3CONHCOCH_3+CH_3NH-NH_2 \longrightarrow$$



Наиб. общий способ получения Г. з. о. – замещение (алкилирование, ацилирование, конденсация с карбонильными соед.) одного или неск. атомов H в молекуле Г. Так получают (в избытке Г.) нек-рые моноалкил-, аллил-, пропаргил-, β-оксиэтил- и др. функционально замещенные алкилгидразины, а также гидразоны и гидразиды к-т. Алкилирование Г. приводит сначала к монозамещенному продукту, к-рый, однако, легко превращается в *несим*-диалкилгидразин. *сим*-Диалкилгидразины синтезируют из вторичных гидразидов муравьиной к-ты по схеме:

$$2HCOOH + H_2NNH_2 \rightarrow HCONHNHOCH \xrightarrow{CH_3I}$$

$$\rightarrow HCON(CH_3)-NOCH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3NHNHCH_3 + 2HCOOH$$

При алкилировании *несим*-диалкилгидразинов образуются четвертичные гидразиниевые соли, напр.

$$[(CH_3)_3\overset{+}{N}NH_2]\,Cl^-$$

Производные, замещенные при одном атоме N, получают исходя из аминов (р-ция Рашига):

$$RNH_2 + NH_2Cl \rightarrow RNHNH_2 \cdot HCl \text{ (выход 50–75\%)}$$
$$R_2NH + NH_2Cl \rightarrow R_2\overset{+}{N}NH_2 \cdot HCl \text{ (выход 30–50\%)}$$
$$R_3N + NH_2Cl \rightarrow [R_3\overset{+}{N}NH_2]\,Cl^-$$

Метилгидразин образуется также при термолизе низших гидразиноспиртов (выход 30%), напр.:

$$HOCH_2CH_2NHNH_2 \xrightarrow{220\,^\circ C} CH_3NHNH_2$$

Моноалкилгидразины удобно получать каталитич. гидрированием гидразонов кетонов:

$$R_2C=NNH_2 \xrightarrow{[H]} R_2CHNHNH_2.$$

Азины тем же путем м. б. превращены в *сим*-диалкил(арил)гидразины, а метилированием с послед. гидролизом – в метилгидразин, напр.:

$$C_6H_5CH=N-N=CHC_6H_5 \xrightarrow{(CH_3)_2SO_4}$$

$$\rightarrow [C_6H_5CH=N-\overset{+}{N}(CH_3)=CHC_6H_5]\,CH_3SO_4^- \rightarrow$$

$$\xrightarrow{H_2O} CH_3NHNH_2 + 2C_6H_5CHO + CH_3SO_4H$$

Гидразиды восстанавливаются труднее гидразоиов, поэтому возможно селективное гидрирование ацилгидразонов с сохранением ацильиой группы:

$$RCONHN{=}CR_2' \xrightarrow{[H]} RCONHNHCHR'$$

Моно- и дизамещенные гидразины синтезируют также через диазиридины, легко получаемые из оснований Шиффа и хлорамина (способ Бергбау – Бауэра) или непосредственно из подходящего кетона, амина и газообразного хлора, напр.:

$$R_2C{=}NR' \xrightarrow{NH_2Cl} R_2C(NH){-}NR' \xrightarrow[H_2O]{H^+} R'NH{-}NH_2 + R_2CO$$

Арилгидразины, за исключением 2,4-дииитрофенилгидразина, не м. б. получены взаимод. Г. с арилгалогенидами. Фенилгидразии получают осторожиым восстановлением (обычно Na_2SO_3) *фенилдиазониевых солей:*

$$C_6H_5N_2Cl \xrightarrow{[H]} C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$$

сим-Диарилгидразииы синтезируют действием слабых восстановителей на азосоединения или иитробензолы:

$$2ArNO_2 \xrightarrow{[H]} ArNHNHAr + 4H_2O$$

Несимметричные диалкил- и диарилгидразины получают также гидрированием (кат.– Pt или Ni) нитрозаминов:

$$R_2NNO \xrightarrow{[H]} R_2NNH_2 + H_2O$$

Многотоннажное пром. произ-во *несим*-диметилгидразина базируется на этом методе.

сим-Гидразоизобутиронитрил $[(CH_3)_2C(CN)NH]_2$ получают из ацетона, сульфата Г. и NaCN; окисление его хлором приводит к *2,2'-азо-бис-изобутиронитрилу.*

Тетрафенилгидразин синтезируют окислением дифениламина: $2(C_6H_5)_2NH \xrightarrow{[O]} (C_6H_5)_2NN(C_6H_5)_2 + H_2O$. При обработке *несим*-дифенилгидразина пикрилхлоридом получают трехзамещенный гидразин, к-рый при окислении PbO_2 в хлороформе превращается в устойчивый своб. радикал – дифенилпикрилгидразил: $(C_6H_5)_2NNC_6H_2(NO_2)_3$.

Гидразоны легко получают конденсацией Г., моио- или *несим*-дизамещенных гидразинов с альдегидами и кетонами, напр.: $C_6H_5CHO + H_2NNH_2 \rightarrow C_6H_5CH{=}NNH_2 + H_2O$. Незамещенные гидразоны могут конденсироваться еще с одной молекулой карбонильного соед., превращаясь в азины, напр.:

$C_6H_5CH{=}NNH_2 \xrightarrow{C_6H_5CHO} C_6H_5CH{=}NN{=}CHC_6H_5$ (т. пл. 93 °С). Гидразоны моноалкил(или арил)гидразинов при конденсацни с карбонильными соед. образуют циклич. и полимерные продукты. Р-цию гидразинов (гл. обр. фенил-, 2,4-динитрофенилгидразинов и семикарбазида) с альдегидами и кетонами используют для их идентификации; оиа нашла применение также в синтезе гетероциклов и алкилгидразинов.

Гидразиды к-т получают аналогично амидам действием Г. на карбоновые к-ты, их эфиры, ангидриды или амиды, напр.:

$$H_2NNH_2 + RCOOR' \rightarrow RCONHNH_2 + R'OH$$

Они м. б. получены также из алкилмочевии (р-ция Гофмана), взаимод. Г. с изоцианатами или восстановлением ацилнитрамидов. В отличие от алкилирования гидразинов, направленного исключительно на уже замещенный атом N, ацилирование (напр., по р-ции Шоттена – Баумана) не обладает такой селективностью и в жестких условиях можно получить гидразиды моноалкилгидразинов, замещенные по NH и NH_2-группам (вторичные).

Г. з. о. применяют в синтезе лек. в-в (напр., гидразид изоникотиновой к-ты и родственные ему соед.), красителей, оптич. отбеливателей, инициаторов полимеризации и порообразователей (напр., гидразиды бензол- и *п*-толуолсульфокислот, 1,3,5-тригидразино-*сим*-триазин, 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрил). *несим*-Диметилгидразин – одно из важнейших ракетных топлив (см. *Диметилгидразины*).

Низшие алкилгидразины весьма токсичны. Так, метилгидразии уже в концентрации 0,01% убивает бактерии и грибки. В виде жидкостей или паров они сильно раздражают кожу и дыхат. пути; часто наблюдается сенсибилизация к веществу (особеиио к фенилгидразину). Поскольку они хорошо резорбируются кожей возможно и общее отравление. ПДК низших алкилгидразинов 0,1 мг/л в расчете на N_2H_4.

Лит.: Овербергер Ч. Д., Аиселм Ж. П., Ломбардиио Д. Г., Органические соединения со связями азот – азот, пер. с англ., Л., 1970; Китаев Ю. П., Бузыкин Б. И., Гидразоны, М., 1974; Химия гидразоиов, М., 1977; Иоффе Б. В., Кузнецов М. А., Потехин А. А., Химия органических производных гидразина, Л., 1979; Общая органическая химия, пер. с англ., М., 1982, т. 3, с. 262–300, т. 4, 1983, с. 509–524; Ullmanns Encyklopädie, 4 Aufl., Bd 13, Weinheim, 1977; Kirk – Othmer encyclopedia, 2 ed., v. 11, N.Y., 1966.

П. А. Гембицкий, В. А. Лунин.

ГИДРАЗОБЕНЗО́Л, см. *Гидразина замещенные органические.*

ГИДРАЗО́НЫ, см. *Гидразина замещенные органические.*

ГИДРАЗОСОЕДИНЕ́НИЯ, см. *Гидразина замещенные органические.*

ГИДРАТА́ЦИЯ (от греч. hydōr – вода), присоединение воды к молекулам, атомам или ионам. Может осуществляться без разрушения или с разрушением молекул воды.

Г. без разрушения молекул воды приводит к гидратам. Обусловлена электростатич. и ван-дер-ваальсовым взаимодействиями, координационными и иногда водородными связями. Г. в растворе – частный случай *сольватации.*

Наиб. изучена Г. ионов в р-рах электролитов. Энтальпии Г. одно-, двух- и трехзарядных катионов, отсчитанные от их стандартных состояний в вакууме, имеют порядок соотв. – 400, – 1500 и – 3000 кДж/моль. Первичной Г. наз. взаимод. ионов только с соседними молекулами воды, вторичной – с более отдаленными. Координац. числа первичной Г. изменяются от 4 (Be^{3+}) до 8–9 (La^{3+} и ионы лантаноидов). Концентрация р-ра, при к-рой вся вода расходуется на образование только первичных гидратов, наз. границей полной Г. Экспериментально определяют только суммарные термодинамич. характеристики Г. катионов и анионов, образующих соли. Эти величины относят к переходу ионов из вакуума в р-р; разделить их на составляющие для отдельных ионов можно лишь приблизительно. Точность теоретич. расчетов энергии Г. ионов квантово-хим. и др. методами в наиб. благоприятных случаях составляет неск. процентов.

Г. молекул в р-рах изучена недостаточно. Энтальпии Г. молекул, отсчитанные, как и для ионов, от их стандартных состояний в вакууме, содержат вклад, обусловленный влиянием молекул растворенного в-ва на водородиые связи между молекулами воды, и обычно не превышают неск. десятков кДж/моль.

Г.– важный фактор, обусловливающий р-римость в-в в воде, электролитич. диссоциацию, распределение в-в между фазами в многокомпонентиых системах, содержащих воду, кинетику и равновесие р-ций в водных р-рах, образование кристаллогидратов (см. также *Растворы неэлектролитов, Растворы электролитов, Гидраты*).

Г. с разрушением молекул воды широко распространена в неорг. и орг. химии. Г. оксидов элементов приводит в зависимости от их природы к образованию щелочей, к-т или амфотерных гидроксидов. Эта р-ция – основа мн. пром. процессов, напр. получения серной и азотной к-т, твердения вяжущих материалов (при этом происходит также образование кристаллогидратов). *С. И. Дракин.*

Г. орг. соед. обычно осуществляется в р-рах в присут. щелочных или кислотных катализаторов, а в паровой фазе

при повыш. т-рах и давлениях в присут., напр., фосфатов Cu, Zn, Cd, оксидов W, Al_2O_3 с разл. добавками. Широко изучена Г. олефинов. Присоединение воды по двойным связям олефинов в присут. сильных неорг. к-т, часто вместе с солями ртути, реализуется по правилу Марковникова и приводит к вторичным и третичным спиртам. Первая стадия р-ции – медленное присоединение протона по двойной связи с образованием карбкатиона, к-рый затем быстро реагирует с анионом OH^-. По такому же механизму происходит Г. ацетиленов, приводящая к карбонильным соед. (см. также *Кучерова реакция*).

Щелочная Г. нитрилов до амидов осуществляется по нуклеоф. механизму. По этому же механизму гидратируются соед., содержащие электроноакцепторные заместители (хлораль, мезоксалевая к-та, гексафторацетон) и α, β-ненасыщенные карбонильные соединения. Г. лактамов и лактонов с раскрытием цикла может осуществляться по нуклеоф. и электроф. механизмам аналогично гидролизу сложных эфиров и амидов.

Г. непредельных углеводородов – важнейшая стадия во ми. процессах переработки нефтяного сырья, попутных и прир. газов. Г. используется в пром-сти для получения, напр., этанола из этилена, изопропанола из пропилена, ацетальдегида и ацетона из ацетилена, этиленгликоля из этиленоксида, уксусной к-ты и ее ангидрида из кетена. Г. – одна из стадий синтеза карбоновых к-т из олефинов. См. также *Дегидратация*.

Лит.: Крестов Г. А., Термодинамика ионных процессов в растворах, 2 изд., Л., 1984.

ГИДРАТИ́РОВАННЫЙ ЭЛЕКТРО́Н, см. *Сольватированный электрон.*

ГИДРАТРО́ПОВЫЙ АЛЬДЕГИ́Д (2-фенилпропаналь) $CH_3CH(C_6H_5)CHO$, мол. м. 134,18; бесцв. жидкость с сильным запахом, напоминающим запах гиацинта; раств. в этаноле и диэтилфталате, не раств. в воде и глицерине (др. характеристики приведены в табл.). В пром-сти получают конденсацией ацетофенона с этиловым эфиром монохлоруксусной к-ты в присут. щелочных агентов и послед. омылением образующегося этилового эфира α,β-эпокси-β-метил-β-фенилпропионовой к-ты (I):

$$C_6H_5COCH_3 + ClCH_2COOC_2H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5(CH_3)C(O)CHCOOC_2H_5 \rightarrow \text{Г. а.}$$

I

Соед. I, наз. также «альдегидом земляники», или «альдегидом 16» (мол. м. 206,23), – бесцв. жидкость с запахом земляники; раств. в этаноле, плохо – в пропиленгликоле и глицерине, не раств. в воде. Каталитич. гидрированием Г. а. получают гидратроповый спирт $CH_3CH(C_6H_5)CH_2OH$ (мол. м. 136,19) – бесцв. жидкость с цветочным запахом; хорошо раств. в этаноле и пропиленгликоле, плохо – в воде.

ХАРАКТЕРИСТИКА ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ГРУППЫ ГИДРАТРОПОВОГО АЛЬДЕГИДА

Показатель	Гидратроповый альдегид	«Альдегид 16»	Гидратроповый спирт
Т. кип., °С/мм рт. ст.	202–205/760; 92–94/12	260	219/760; 110–111/10
d_4^{20}	1,0110	1,10–1,15	0,975–1,015
n_D^{20}	1,5176	1,5350	1,5262
Т. всп., °С	76	—	93
ЛД*$_{50}$, г/кг	3,65	—	2,3

* Для крыс при введении перорально; в организме альдегид и спирт превращаются в гидратроповую к-ту.

Г. а., мн. его ацетали, гидратроповый спирт и его сложные эфиры, а также «альдегид 16» – душистые в-ва, используемые, в частности, для составления парфюм. композиций, отдушек для мыла и как ароматизаторы в пищ. пром-сти. *Л. А. Хейфиц.*

ГИДРАТЦЕЛЛЮЛО́ЗНЫЕ ВОЛО́КНА, искусств. волокна, состоящие из гидратцеллюлозы. Последняя представляет собой одну из структурных модификаций *целлюлозы*, характеризующуюся другим, чем у прир. целлюлозы (из к-рой получается), пространств. расположением звеньев макромолекулы. Отличается от прир. целлюлозы лучшей накрашиваемостью и р-римостью в щелочах, более высокой гигроскопичностью и реакц. способностью в водной среде.

К Г. в. относятся *вискозные волокна* и *медноаммиачные волокна*, получение к-рых включает стадию перевода целлюлозы в гидратцеллюлозу. Сырьем для произ-ва Г. в. служат древесная (сульфатная и сульфитная) и хлопковая целлюлоза со степенью полимеризации 500–1200.

ГИДРА́ТЫ, продукты присоединения воды (*гидратации*) к молекулам, атомам или ионам. М. б. газообразными, жидкими и твердыми; последние наз. кристаллогидратами.

В р-ре многозарядные ионы (Al^{3+}, Cr^{3+}, Be^{2+} и др.) и небольшие однозарядные (Li^+) достаточно прочно связывают ближайшие к ним молекулы воды, образуя аквакатионы, напр. $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Кристаллогидраты солей обычно образуются в тех случаях, когда катионы в их кристаллич. решетке образуют более прочные связи с молекулами H_2O, чем с анионами в решетке безводной соли. При низких т-рах вода в кристаллогидратах м. б. связана и с катионом, и с анионом соли. Напр., у $MgCl_2 \cdot 12H_2O$ ниже $-25\,^\circ C$ в кристаллич. решетке находятся акваионы $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Cl(H_2O)_6]^-$. Воду, входящую в состав кристаллогидратов, наз. кристаллизационной. Существуют также псевдогидраты – соед., в к-рых все или часть молекул воды превращаются в гидроксид-ионы или ионы гидроксония, напр. $Sr(BO_2)_2 \cdot 4H_2O$ (по существу это $Sr[B(OH)_4]_2$) и $HClO_4 \cdot H_2O$ [или $(H_3O)ClO_4$]. Воду, входящую в состав псевдогидратов, наз. коституционной. В каждом кристаллогидрате молекулы воды располагаются определенным образом. Так, в $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ вода входит в состав аквакатиона, в гидратах цеолитов размещается в пустотах сетчатой ионной структуры. В соед. типа $Mg_2(OH)_2(H_2O)_3CO_3$ цепочки молекул воды находятся в каналах структуры. Вода может связывать аквакатион с анионом водородными связями, напр. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ или $[Cu(H_2O)_4](H_2O)SO_4$. Существуют кристаллогидраты, в к-рых вода образует слои, объединяемые ионами соли ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и др.). Известны тектогидраты, в к-рых молекулы воды образуют непрерывную фазу со структурой, подобной структуре льда, включающую др. молекулы или ионы ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 29H_2O$ и др.). Если посторонняя молекула в структуру льда не встраивается, то образуется эвтектич. тонкая мех. смесь льда и соли, иногда наз. криогидратом. При удалении воды мн. кристаллогидраты солей превращаются в низшие кристаллогидраты или в безводные соли с иной (по сравнению с исходной) кристаллич. структурой, но часто в результате гидролиза при обезвоживании образуются гидроксосоли, гидроксиды или оксиды. Кристаллич. структура кристаллогидратов солей, содержащих воду в пустотах или каналах структуры, при обезвоживании часто не изменяется. Каждый кристаллогидрат устойчив лишь в определенном температурном интервале, поэтому кривые их р-римости имеют изломы, соответствующие превращениям одного кристаллогидрата в другой. Для каждого кристаллогидрата характерно определенное равновесное давление водяного пара, зависящее от т-ры. Если это давление над кристаллогидратом больше, чем парциальное давление водяных паров в окружающей среде при той же температуре, то кристаллогидрат постепенно теряет воду («выветривается»); в противоположном случае кристаллогидрат поглощает воду и даже может в ней раствориться («расплывается»).

Существуют кристаллогидраты [$Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ и др.], к-рые самопроизвольно не кристаллизуются ни при каком пересыщении. С увеличением числа молекул кристаллизац. воды энтальпия растворения кристаллогидратов уменьшается по абс. величине и становится даже положит. величиной. О гидратах газов см. *Газовые гидраты*.

Лит.: Карякин А. В., Кривенцова Г. А., Состояние воды в органических и иеоргаиических соединениях, М., 1973; Крестов Г. А., Термодииамика ионных процессов в растворах, 2 изд., Л., 1984. *Б. Д. Степин.*

ГИДРИД-ИОН, отрицательно заряженный ион водорода H^-. Образуется при бомбардировке молекул воды электронами. Постулируется промежут. участие Г.-и. во мн. процессах, напр. при гидрировании орг. соединений по кратным связям, дегидрировании углеводородов, восстановлении комплексными гидридами ($LiAlH_4$, $NaBH_4$ и др.), в р-циях Канниццаро, Чичибабина и др.

Лит.: Парнес З. Н., Курсанов Д. Н., Реакции гидридного перемещения в органической химии, М., 1969; Ионное гидрирование, М., 1979.

ГИДРИ́ДЫ, соединения водорода с металлами или меиее электроотрицательными, чем водород, неметаллами. Иногда к Г. относят соед. всех хим. элементов с водородом. Различают простые, или бинарные, Г., комплексные (см., напр., *Алюмогидриды, Борогидриды металлов*) и Г. интерметаллич. соединений. Для большинства переходных металлов известны также комплексные соед., содержащие атом Н наряду с др. лигандами в координац. сфере металла-комплексообразователя.

Простые гидриды. Известны для всех элементов, кроме благородных газов, платиновых металлов (исключение – Pd), Ag, Au, Cd, Hg, In, Tl. В зависимости от природы связи элемента (Э) с водородом подразделяются на ковалентные, ионные (солеобразные) и металлоподобные (металлические), однако эта классификация условна, т. к. между разл. типами простых Г. резких границ нет.

К о в а л е н т н ы м относят Г. неметаллов, Al, Be, Sn, Sb. Гидриды SiH_4, GeH_4, SnH_4, PH_3, AsH_3, SbH_3, H_2S, H_2Se, H_2Te (см. табл. 1) и низшие *бороводороды* – газы. Ковалентные Г. обладают высокой реакц. способностью. Эффективный положит. заряд атома Э в молекуле возрастает в пределах одной группы периодич. системы с увеличением его порядкового номера. Элементы Si и Ge образуют высшие Г. общей ф-лы $Э_nH_{2n+2}$ ($n \geqslant 2$), стабильность к-рых быстро уменьшается с увеличением числа атомов Э. Гидриды элементов подгруппы S хорошо раств. в воде (р-ры имеют кислую р-цию), подгруппы P – незначительно. Г. элементов подгруппы Si взаимод. с водой с образованием $ЭO_2$ и H_2. Все эти Г. раств. в неполярных или малополярных орг. р-рителях. Ковалентные Г. – сильные восстановители. Легко вступают в обменные р-ции, напр. с галогенидами металлов. При 100–300 °C (H_2S ок. 400 °C) разлагаются практически необратимо до Э и H_2.

Табл. 1. – СВОЙСТВА ПРОСТЫХ КОВАЛЕНТНЫХ И ИОННЫХ ГИДРИДОВ

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Плотн., г/см³	$\Delta H^\circ_{обр}$, кДж/моль
SiH_4	–185	–112	0,68 (–185°C)	34,7
GeH_4	–166	–88	$3{,}43 \cdot 10^{-3}$	90,8
PH_3	–133	–88	—	6,3
AsH_3	–117	–62,5	1,64 (–64,3°C)	66,4
H_2S	–86	–60	$1{,}538 \cdot 10^{-3}$	–20,6
H_2Se	–66	–41	—	83,7
H_2Te	–51	–2	—	154,8
AlH_3	100–150*	—	1,45	–9,6
BeH_2	220–250*	—	0,8	–20,5
LiH	680	—	0,78	–90,7
NaH	ок. 800 (10–20 МПа)	—	1,38	–56,4
CaH_2	815	—	1,90	–186,2
BaH_2	ок. 800	—	4,22	–190,0

* Т-ра разложения.

Г. подгруппы фосфора получают р-цией $ЭCl_3$ с $Li[AlH_4]$ в эфире при 25 °C; SiH_4 и GeH_4 – взаимод. $Mg_2Э$ с водой или с B_2H_6 в жидком NH_3; H_2S, H_2Se и H_2Te – кислотным гидролизом сульфидов, селенидов или теллуридов металлов (H_2S – также взаимод. H_2 и S). Все упомянутые Г., особенно AsH_3 и PH_3, высокотоксичны. Гидриды Ge, Si, As используют для получения полупроводниковых материалов. См. также *Мышьяка гидрид, Сероводород, Силаны, Фосфины*.

Гидриды BeH_2 и AlH_3, существующие в полимерном состоянии, а также крайне нестойкий термически Ga_2H_6 по природе хим. связи Э—Н близки к бороводородам: для них характерен дефицит электронов, в связи с чем образование молекул или кристаллов происходит с участием двухэлектронных трехцентровых мостиковых (Э—Н—Э) и многоцентровых связей. Для этих Г. характерны очень высокие эитальпии сгорания. Они взаимод. с водой, выделяя H_2. С донорами электронов, напр. с NR_3, PR_3, образуют аддукты, с B_2H_6 в среде апротонных орг. р-рителей – соотв. $Al[BH_4]_3$ и $Be[BH_4]_2$. Получают гидриды Al и Be по р-циям:

$$Be(C_4H_9)_2 \cdot (C_2H_5)_2O \xrightarrow{100-150\,^\circ C} BeH_2 + 2C_4H_8 + (C_2H_5)_2O$$

$$3Li[AlH_4] + AlCl_3 \cdot (C_2H_5)_2O \xrightarrow[-3LiCl]{эфир;\,25\,^\circ C} \rightarrow 4AlH_3 \cdot (C_2H_5)_2O \xrightarrow{100\,^\circ C} 4AlH_3 + 4(C_2H_5)_2O$$

К и о н н ы м относят Г. щелочных и щел.-зем. металлов (кроме Mg). Эти соед. – структурные аналоги соответствующих галогенидов. Представляют собой кристаллы, к-рые в расплавл. состоянии проводят электрич. ток, причем H_2 выделяется на аноде. Не раств. в орг. р-рителях, хорошо раств. в расплавах галогенидов щелочных металлов. Обладают высокой хим. активностью, бурно реагируют с O_2 и влагой воздуха. Взаимод. с водой (напр., $MH + H_2O \rightarrow MOH + H_2$) сопровождается выделением тепла. В эфире, диглиме, ТГФ легко (особенно LiH и NaH) реагируют с галогенидами или гидридами B и Al, образуя соотв. борогидриды $M[BH_4]_n$ и алюмогидриды $M[AlH_4]_n$. При 700–800 °C восстанавливают оксиды до металлов. С CO_2 дают соли муравьиной к-ты. Взаимод. с N_2, напр. $3CaH_2 + N_2 \rightarrow Ca_3N_2 + 3H_2$.

Получают ионные Г. обычно взаимод. H_2 с расплавом соответствующего металла под давлением. Их используют в кач-ве сильных восстановителей (напр., для получения металлов из их оксидов или галогенидов, удаления окалины с пов-стей изделий из стали и тугоплавких металлов). Многие Г. – источники H_2, перспективное ракетное топливо. Дейтериды и тритиегидриды – возможное горючее для ядерных реакторов. См. также *Лития гидрид*.

Гидрид Mg по св-вам и природе хим. связи занимает промежут. положение между ковалентными и ионными Г.; кристаллы с решеткой типа TiO_2; при высоких давлениях (~ 7 МПа) претерпевает полиморфные превращения. С водой и водными р-рами к-т и шелочей MgH_2 взаимод. с выделением H_2, одиако менее энергично, чем Г. щелочных и др. щел.-зем. металлов. М. б. получен взаимод. Mg с H_2 при 200–250 °C и давлении 10 МПа (скорость р-ции мала) либо обменной р-цией $MgHal_2$ с MH или $M[AlH_4]$, где M — Li, Na, в среде орг. р-рителя. Легко образуется при гидрировании сплавов Mg, содержащих небольшие добавки РЗЭ и переходных металлов, при 150–180 °C и 1–5 МПа, причем р-ция обратима. В связи с этим такие сплавы – перспективные хим. аккумуляторы H_2 для нужд малой энергетики, металлургии и хим. технологии.

К м е т а л л о п о д о б н ы м относят Г. переходных металлов и РЗЭ. Формально такие соед. могут рассматриваться как фазы внедрения водорода в металл. Их образованию всегда предшествует адсорбция H_2 на пов-сти металла.

Адсорбированная молекула диссоциирует на атомы Н, в результате диффузии к-рых в кристаллич решетку происходит образование т н α-раствора водорода в металле; процесс не сопровождается перестройкой кристаллич решетки. При достижении определенной концентрации H_2 в α-растворе образуется собственно Г. металла (β-фаза), как правило, стехиометрич. состава (MH_3 для металлов III гр, MH_2 для IV гр. и ванадия). Взаимод. H_2 с указанными металлами (кроме Pd) всегда сопровождается перестройкой кристаллич. решетки. Для описания природы хим. связи водорода с металлич. матрицей используют представление о типе связи, промежуточном между ионной и металлической; электроны водорода в большей или меньшей степени участвуют в формировании зоны проводимости Г. По-видимому, вклад ионной составляющей связи $M^+—H^-$ наиб. велик для EuH_2, YbH_2 и тригидридов лантаноидов и минимален для $PdH_{0,6}$, а также для гидридов Mn, Fe, Co, Ni, существующих при высоких давлениях H_2 и содержащих менее одного атома Н на атом металла

Металлоподобные Г. (см. табл. 2)–светло- и темно-серые кристаллы с металлич. блеском, устойчивые на воздухе при комнатной т-ре С O_2, водой и водяным паром реагируют медленно. М б. получены взаимод металла с H_2 при обычной т-ре или при нагр; напр, TiH_2 и LaH_3 синтезируют при 150–200 °С. Получение Г. стехиометрич. состава в большинстве случаев сопряжено со значит. трудностями из-за высокой чувствительности гидрирования к наличию примесей в металле и особенно O_2 и водяных паров в H_2. Металлоподобные Г. ограниченно применяют в кач-ве источников H_2 высокой чистоты (используемых, напр, в топливных элементах) и для поглощения H_2 из газовых смесей. Гидриды Pd–катализаторы гидрирования, изомеризации, орто- и парапревращения H_2.

Табл. 2–СВОЙСТВА МЕТАЛЛОПОДОБНЫХ ГИДРИДОВ

Соединение	Содержание водорода, % по массе	Т разл, °С	Плотн, г/см³	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль
MgH_2	7,6	250–300	1 42	–90 8
UH_3	1,2	400–500	10 95	–30 35
TiH_2	4,0	600–700	3 78	–123 4
ZrH_2	2,1	850	5 62	–166 1
$PdH_{0,6}$	0,4	50–100	11 79	–38 9
$LaH_{2,9}$	2,1	600–800	5 26	–167 7
$CeH_{2,8}$	2,0	600–800	5,5	–237,7

Гидриды интерметаллических соединений. Содержат обычно атомы РЗЭ, Mg, Ca, Ti, Al, Fe, Co, Ni, Cu. Легко образуются при взаимод. интерметаллидов даже с техн. H_2 (содержащим до 1–2% примесей O_2 и водяного пара) при 25–200 °С и давлениях H_2 0,1–1 МПа; скорость поглощения H_2 очень велика. Р-ции характеризуются малыми тепловыми эффектами (20–30 кДж на 1 моль H_2, для индивидуальных металлов–100–120 кДж) и не приводят к значит изменениям в структуре исходной металлич. матрицы, в большинстве случаев происходит лишь увеличение ее объема на 10–30%. Для Г. этого типа характерна высокая подвижность водорода и большая хим. активность (о св-вах см. также табл. 3).

При 200–500 °С и давлениях H_2 10^4–10^5 Па происходит гидрогенолиз интерметаллидов:

$$MH_x + M'H_y \leftarrow MM'_n + H_2 \rightarrow MH_x + nM'$$

Данная р-ция характерна для соед, образованных РЗЭ и Mg, а также РЗЭ и Fe, Ni или Co. Так, гидрид РЗЭ, образующийся при гидрогенолизе интерметаллида, содержащего Mg, катализирует как гидрирование Mg, так и дегидрирование MgH_2 при 150–180 °С:

$$MH_2 + nMg + (n + 0,5)H_2 \rightleftarrows MH_3 + nMgH_2$$

Благодаря высокому содержанию H_2, возможности значит. смещения равновесия в ту или др. сторону посредством небольших изменений т-ры и давления H_2, способности поглощать H_2 при низких т-рах и устойчивости к действию O_2 и влаги воздуха, Г интерметаллич соединений м б использованы как хим. аккумуляторы слабосвязанного водорода Перспективно их применение как источников топлива для автономных энергосистем, напр автомобильного транспорта (см *Водородная энергетика*), а также для получения высокодисперсных металлич порошков и катализаторов гетерог гидрирования

Табл 3–СВОЙСТВА ГИДРИДОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединение	Содержание водорода, % по массе	Плотн, г/см³	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль H_2	Давление диссоциации при 25°С, Па
$LaNi_5H_6$	1 5	8,25	–31,8	2,1
$TiFeH_2$	1 8	5 47	–28,0	2,5
Mg_2NiH_2	3,8	2,6	–64,4	1,0
$CeCo_3H_{4,5}$	1,4	6,95	–37,7	0,02

Лит. Гидриды металлов, пер с англ., М., 1973, Девятых Г Г, Зорин А Д, Летучие неорганические гидриды особой чистоты, М., 1974, Аитонова А М, Морозова Р А, Препаративная химия гидридов, К, 1976, Водород в металлах, пер с англ, т 2, М, 1981

К Н Семененко

ГИДРИРОВАНИЕ (гидрогенизация), присоединение H_2 к орг. соединениям (обратная р-ция наз. дегидрированием) Г. и дегидрирование связаны подвижным равновесием, положение к-рого определяется темп-рой и давлением H_2. Г. обычно происходит при сравнительно низких т-рах (20–200 °С), дегидрирование–при более высоких. Повышение давления благоприятствует Г.

Обычно Г. осуществляют в условиях гетерог. или гомог. катализа. В пром-сти ииаиб. распространено гетерогенное Г. молекулярным водородом. При этом H_2, активированный катализатором, ступенчато присоединяется к субстрату; стадией, лимитирующей скорость Г., обычно является перенос водорода на субстрат. Катализаторы–хим элементы с недостроенными *d*-оболочками, чаще всего металлы VIII гр периодической системы, оксиды и сульфиды металлов, а также многокомпонентные катализаторы

При гетерог Г. увеличение числа и объема заместителей при кратной связи приводит к затруднению координации соед с пов-стью катализатора и доступа к нему H_2. Скорость Г. часто определяется природой гидрируемой связи. Достаточно легко гидрируются ацетилены, олефины, нитросоединения, труднее–ароматич. углеводороды, альдегиды, кетоны, карбоновые к-ты и их производные (см.

УСЛОВИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

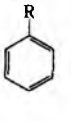
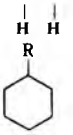
Гидрируемое соединение	Продукт гидрирования	Катализаторы и условия р-ции
$R_2C{=}CR_2$	$R_2C(H)–C(H)R_2$	Pd, Pt, Ni, Ru или Rh, 20°С, 0,1 МПа
R–C≡C–R	R–C(H)=C(H)–R	Pd, 20°С, < 0,1 МПа
		Rh или Pt, 50–100°С, 0,5–1,0 МПа
RCOOH	RCH_2OH	Pd, Ni, Ru или Cu–Cr 150–200°С, > 10 МПа
RCOOR	То же	То же
RC(=O)R	RCH(OH)R	Cu—Cr или Ni, 50–100°С, > 100 МПа
RC≡N	RCH_2NH_2	Ni или Rh, 50–100°С, 10 МПа
RNO_2	RNH_2	Pd, Ni или Pt, 20°С, 0,1–0,4 МПа
RC(=NR)R	R_2CHNHR	Pd или Pt, 20°С, 0,4–10 МПа

табл.). Недостаток процесса – невысокая селективность вследствие протекания побочных р-ций крекинга, гидрогенолиза и т. п.

Каталитич. гетерог. Г. – один из важнейших процессов хим. пром-сти. См., напр., *Гидроочистка, Гидрокрекинг, Гидрогенизация жиров* и др.

При гомогенном Г. активация водорода и субстрата происходит путем их включения в координац. сферу каталитич. комплекса. При этом идет гетеролитич. или гомолитич. диссоциация водорода, что и создает условия для Г. Связь субстрата с атомом металла катализатора должна быть достаточно лабильной. Алкены, образующие слишком прочные связи, не гидрируются в этих условиях. В качве катализаторов используют соед. переходных металлов: соли, карбонилы, фосфиновые комплексы, двухкомпонентные системы, получаемые взаимод. солей с восстановителями или комплексообразователями (напр., катализаторы Циглера – Натты). Вследствие большей активности катализаторов и соотв. более мягких условий гомог. Г. обычно более избирательно, чем гетерогенное. Важная область применения таких процессов – синтез оптически активных в-в, напр. Г. α-фенилакриловой к-ты, катализируемое комплексами $RhCl_3$ с фосфинами и проводимое в смеси бензол – этанол.

В орг. синтезе широко используется иекаталитич. гомог. Г. Доноры водорода в этом случае – металлы в спиртах, к-тах, аммиаке и аминах; комплексные гидриды металлов (напр., $Na[BH_4]$, $Li[AlH_4]$), бораны. При некаталитич. Г. первоначально идет атака нуклеоф. агента (электрона или гидрид-иона) по месту наименьшей электронной плотности в молекуле иеиасыщ. соед. с послед. присоединением протона. При этом поляризованные двойные связи гидрируются легче неполяризованиых.

Электроф. ионное Г. основаио на способности гидрируемого соед. присоединять протон с образованием активного промежут. иоиа карбения, к-рый в свою очередь отрывает гидрид-ион от подходящего донора. Обычно донорами протоиов служат сильные к-ты, напр. трифторуксусная, донорами гидрид-иоиов – триалкилсиланы, жирно-ароматич. или неполностью гидрированные ароматич. углеводороды. Ионное Г. используют для восстановления иек-рых гетероциклич. соед. – производных тиофена, фураиа, индола, для получеиия соед., меченных дейтерием.

Лит.: Жермеи Д.-Э., Каталитические превращения углеводородов, пер. с англ., М., 1972; Джеймс Б., Гомогенное гидрирование, пер. с англ., М., 1976; Ионное гидрирование, М., 1979; Лебедев Н. Н., Химия и технология основного органического и иефтехимического сиитеза, 3 изд., М., 1981; Гейтс Б. К., Кетцир Дж., Шуйт Г., Химия каталитических процессов, пер. с англ., М., 1981.

А. В. Анисимов.

ГИДРИ́РОВАНИЯ ЧИСЛО́, масса водорода (в г), необходимая для гидрирования 10 кг орг. в-ва. Характеризует степень ненасыщенности в-ва. При определении Г. ч. через р-р анализируемого в-ва в CH_3COOH при т-ре до 140 °С пропускают H_2. Г. ч. $= 10000Vd$, где V – объем поглощенного H_2, приведенный к нормальным условиям (в мл), d – плотность H_2 при иормальных условиях ($8{,}988 \cdot 10^{-5}$ г/см^3). Иногда гидрирование проводят в присут. катализатора (платиновая чернь, никель Ренея, Pd на угле). После гидрирования в-во можно выделить в чистом виде и дополнительно исследовать (напр., провести элементный и функциональный анализ). Г. ч. определяют у жиров, карбоновых к-т с двойными связями в α- и β-положениях, а также у соед. ацетиленового ряда, для к-рых не удается установить иодное число.

Е. А. Бондаревская.

ГИДРОГАЛОГЕНИ́РОВАНИЕ, присоединение галогеноводородов по кратным связям орг. соед., напр.:

$$\rangle C{=}C\langle \xrightarrow{HX} \rangle \underset{H}{C}-\underset{X}{C}\langle$$

Реакц. способность галогеноводородов возрастает в ряду: HF < HCl < HBr < HI.

Г. протекает по гетеролитич. механизму, при к-ром водород присоединяется к наиб. гидрогенизированному атому углерода (*Марковникова правило*). В случае несимметричных олефииов происходит образование вторичных или третичных алкилгалогенидов, напр.:

$$CH_3CH{=}CH_2 + HX \rightarrow CH_3CHXCH_3$$

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + HX \rightarrow (CH_3)_3CX$$

Реакц. способность олефина повышается при введении в его молекулу электронодонорных групп и понижается при введении электроноакцепторных в след. ряду:

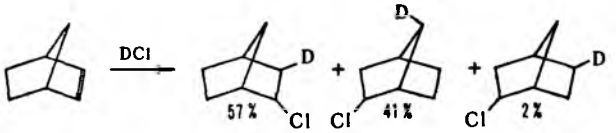
$$CH_2{=}CHCl \approx CH_2{=}CHCOOH <$$
$$< CH_2{=}CH_2 < CH_2{=}CHR <$$
$$< CH_2{=}CR_2 < RCH{=}CHR < R_2C{=}CR_2$$

Присоединение галогеноводородов к связям C=C, сопряженным с электроиоакцепторными группами, напр. C=O, COOR, CN, протекает медленнее, чем в случае изолированных связей. Атом галогена присоединяется в β-положение к электроноакцепторной группе:

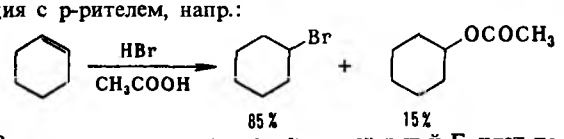
$$CH_2{=}CHCN \xrightarrow{HCl(газ)} ClCH_2CH_2CN$$

$$CH_2{=}CHCOOCH_3 \xrightarrow{HBr(газ)} BrCH_2CH_2COOCH_3$$

Поскольку при Г. образуется промежут. карбкатион, в ходе р-ции возможно образование изомерных продуктов, напр.:



В среде иуклеоф. р-рителей возможна конкурирующая р-ция с р-рителем, напр.:



В присут. инициаторов радикальных р-ций Г. идет по гомолитич. механизму против правила Марковникова (эффект Караша), напр.:

$$\dot{R} + HBr \rightarrow \dot{Br} + HR$$

$$\dot{Br} + CH_3CH{=}CH_2 \rightarrow CH_3\dot{C}HCH_2Br$$

$$CH_3\dot{C}HCH_2Br + {}^{\bullet}HBr \rightarrow CH_3CH_2CH_2Br + \dot{Br}$$ и т. д.

Г. широко применяется в орг. синтезе. При гидрофторировании хлорированных олефинов р-цию проводят в автоклаве: $ClCH_2CCl{=}CH_2 \xrightarrow{HF(жидкий),\,50\,^\circ C} ClCH_2C(F)ClCH_3$. Обычно гидрохлорирование и гидробромирование в газовой фазе проводят, пропуская газообразные галогеноводороды в жидкий олефин при −20 °С; при Г. в жидкой фазе р-цию ведут при 0–15 °С в ледяной CH_3COOH. При взаимод. в газовой фазе смесь олефина и HHal пропускают через нагретую трубку с катализатором ($AlCl_3$, $AlBr_3$, $BiCl_3$, $BiBr_3$, $ZnCl_2$, $HgCl_2$). Присоединение HI осуществляют действием иодидов щелочных металлов в кислой среде. Г. алкинов используют для получения *гем*-дигалогенуглеводородов:

$$-C{\equiv}C- \xrightarrow{HX} \underset{H}{\overset{|}{C}}{=}\underset{X}{\overset{|}{C}}-$$

В пром-сти Г. используют для синтеза хлорсодержащих р-рителей и мономеров.

Лит.: Матьё Ж., Паико Р., Вейль-Рейиаль Ж., Изменение и введение функций в органическом синтезе, пер. с франц., М., 1980, с. 136–38; Гауптман З., Грефе Ю., Ремаие Х., Органическая химия, пер. с ием., М., 1979, с. 225–34.

Н. А. Бумагин.

α-ГИДРОГЕКСАФТОРИЗОМА́СЛЯНАЯ КИСЛОТА́ (2-трифторметил-3,3,3-трифторпропионовая к-та; α-гидроперфторизомасляная к-та) $(CF_3)_2CHCOOH$, мол. м. 196,05; бесцв. гигроскопичные кристаллы с резким запахом; т. пл. 49–50 °С, т. кип. 128 °С/748 мм рт. ст., 95 °С/200 мм рт. ст.; хорошо раств. в эфире, ацетоне, диоксане, хуже – в воде (pK_a 2,35). Для метилового эфира $ЛД_{50}$ 300 мг/кг (мыши, перорально). Дегидратация α-Г. к. при помощи P_2O_5 приводит к устойчивому *бис*-(трифторметил)кетену $(CF_3)_2C{=}C{=}O$, декарбоксилирование в присут. $(C_2H_5)_3N$ – к 1,1,1,3,3,3-гексафторпропану $(CF_3)_2CH_2$. К-Соль α-Г. к. превращается при ~ 80 °С в 1,1,3,3,3-пентафторпропен $CF_3CH{=}CF_2$. При дегидрофторировании эфиров α-Г. к. образуются эфиры перфторметакриловой к-ты $CF_2{=}C(CF_3)COOR$. Получают α-Г. к. гидратацией перфторизобутилена $(CF_3)_2C{=}CF_2$ в орг. р-рителе. Применяют в лаб. практике для синтеза эфиров и $(CF_3)_2C{=}C{=}O$.

Е. М. Рохлин.

ГИДРОГЕНИЗА́ЦИЯ, то же, что *гидрирование.*

ГИДРОГЕНИЗА́ЦИЯ ЖИРО́В, осуществляется с целью снижеиия ненасыщенности жирных к-т, входящих в состав триглицеридов растит. масел (гл. обр. подсолнечного, соевого, хлопкового) и жиров морских животных (преим. китового жира). Г. ж. – гетерог. каталитич. процесс (кат. – никелевые, никель-медные, никель-кизельгуровые, металлокерамические и др.). Сопровождается след. основными р-циями: 1) гидрированием полиненасыщениых к-т, напр. линолевой, до мононенасыщенной олеиновой и последней – до насыщениой стеариновой; 2) изомеризацией, напр. превращением олеииовой к-ты (*цис*-изомер) в элаидиновую (*транс*-изомер), а также миграцией двойной связи, приводящей к образованию изоолеиновых к-т:

$$CH_3(CH_2)_{10}CH{=}CH(CH_2)_4COOH$$

и

$$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH(CH_2)_9COOH;$$

3) гидролизом глицеридов до своб. жирных к-т и их взаимод. с каталитич. металлами или их солями с образованием мыл.

Продукты Г. ж. (саломасы) представляют собой смеси твердых триглицеридов насыщенных и иенасыщенных жирных к-т, в осн. C_{16}–C_{18}. В небольших кол-вах саломасы содержат своб. жирные к-ты, продукты их распада, моно- и диглицериды, неомыляемые в-ва и др. Пищ. саломасы (т. пл. 31–33 °С) применяют для выработки маргаринов, кондитерских и кулинарных жиров, пищ. ПАВ; технические (т. пл. 39–49 °С) – для получения туалетного и хозяйств. мыла, стеарииа и др.

Технол. процесс получения гидриров. жиров м. б. периодическим или непрерывиым. В первом случае применяют один автоклав, снабженный турбинной мешалкой с частотой вращения 1 $с^{-1}$, во втором – батарею из нескольких (обычно трех) таких автоклавов. Г. ж. ускоряется при повышении давления водорода и т-ры, интенсификации мех. перемешивания жира (предварительно тщательно рафинированного) или при барботаже водорода через его слой. В пром-сти пищ. саломасы получают при давлении водорода 0,2 МПа и 190–220 °С, технические – при 1,5–2,0 МПа и 190–250 °С. Гидриров. жиры отделяют в спец. сборнике от не вступившего в р-цию водорода и фильтруют при 110–130 °С для освобождения от остатков катализатора. При загрузке в каждый автоклав емкостью 12 $м^3$ по 6 т жира производительность батареи из трех автоклавов составляет 4–6 т/ч.

Лит. см. при ст. *Жиры.* *В. Х. Паронян.*

ГИДРОГЕНИЗА́ЦИЯ У́ГЛЯ, превращение высокомол. в-в орг. массы угля (ОМУ) под давлением водорода в жидкие и газообразные продукты при 400–500 °С в присут. различных в-в – орг. р-рителей, катализаторов и т. д. Научные основы этого процесса были разработаны в нач. 20 в. В. Н. Ипатьевым, Н. Д. Зелинским, Ф. Бергиусом, Ф. Фишером и др. В 30-х гг. в нек-рых странах, в частности в Германии и Великобритании, были построены пром. предприятия для получения из угля и кам.-уг. смол бензина, дизельного топлива, смазочных масел, парафинов, фенолов и т. п. В 40-х гг. произ-во жидких продуктов из угля превышало 4 млн. т/год. В 50-х гг. Г. у. была освоена в пром. масштабе в СССР.

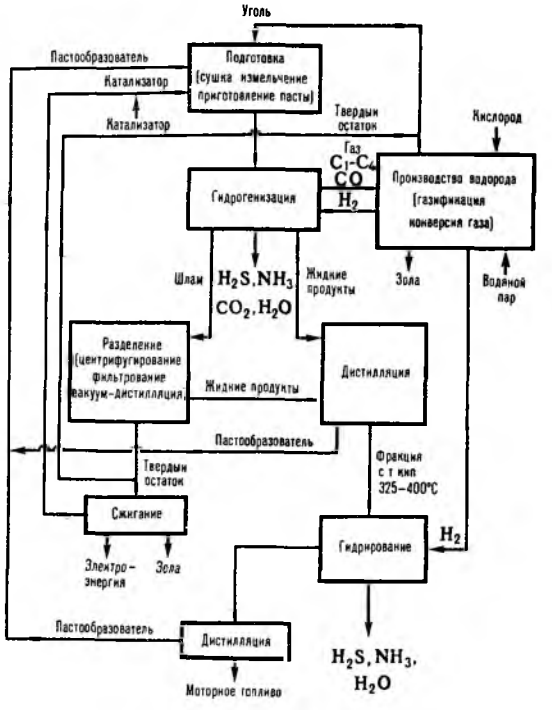
В 50-х гг. открыты богатые месторождения нефти в СССР, на Ближнем Востоке и в др. районах мира. Произво *синтетического жидкого топлива* из угля практически прекратилось, т. к. его стоимость была в 5–7 раз выше стоимости моторного топлива, получаемого из нефти. В 70-х гг. цена на иефть резко повысилась. Кроме того, стало очевидиым, что при существующих масштабах потребления нефти (~ 3 млрд. т/год) запасы ее, пригодные для добычи экономичными методами, будут истощены в нач. 21 в. Проблема вовлечения твердого топлива, гл. обр. угля, в переработку для получениях жидких продуктов – заменителей нефти стала вновь актуальной.

Для Г. у. применяют неокисленные бурые и малометаморфизованные каменные угли. Содержание минер. части в них не должно превышать 5–6%, отношение С : Н – 16, выход летучих в-в должен быть более 35%, содержание петрографич. компонентов группы витринита и липтинита – более 80%. Высокозольиые угли необходимо предварительно подвергать обогащению.

Орг. масса угля с содержанием С 70–85%, обычно применяемого для гидрогенизации, представляет собой самоассоциированный мультимер, состоящий из пространственно структурированных блоков (олигомеров). Блоки включают макромолекулы из атомов углерода, водорода и гетероатомов (О, N, S), что обусловливает неравномерное распределение электронной плотности, поэтому в блоках осуществляется донорно-акцепторное взаимодействие, в т. ч. образуются водородные связи. Энергия разрыва таких связей не превышает 30 кДж/моль. Различают блоки с мол. м. 200–300, 300–700 и 700–4000, р-римые соотв. в гептане (масла), бензоле (асфальтены) и пиридине (асфальтолы). Внутри блоков макромолекулы связаиы метиленовыми, а также О-, N- и S-содержащими мостиками. Энергия разрыва этих связей в 10–15 раз больше энергии разрыва блоков. При Г. у. в первую очередь происходит разъединение блоков. Послед. деструкция блоков требует повыш. т-ры, присутствия активного H_2. Для получения из угля жидких продуктов необходимо наряду с деструкцией осуществить гидрирование образующихся низкомол. непредельных соединений.

Принципиальная техиол. схема Г. у. представлена на рисунке. Начальные операции – подготовка угля. Для повышения уд. пов-сти уголь измельчают до частиц размером менее 0,01 мм, часто совмещая этот процесс с сушкой. Лучшие результаты достигаются при вибропомоле и измельчении в дезинтеграторе. Уд. пов-сть при этом возрастает в 20–30 раз, объем переходных пор – в 5–10 раз. Происходит механохим. активация пов-сти, в результате чего повышается реакц. способность угля (особенно при измельчении в смеси с растворителем-пастообразователем и катализатором). Важное место занимает сушка. Влага заполняет поры, препятствуя проникновению к углю реагентов, выделяется в ходе процесса в реакц. зоне, снижая парциальное давление H_2, а также увеличивает кол-во сточных вод. Угли сушат до остаточного содержания влаги $\leqslant$ 1,5%, используя трубчатые паровые сушилки, вихревые камеры, трубы-сушилки, в к-рых теплоносителем служат горячие топочные газы с миним. содержанием O_2 (0,1–0,2%), чтобы уголь не подвергался окислению. Во избежание снижения реакц. способности уголь не нагревают выше 150–200 °С.

Для увеличения степеии превращения ОМУ в жидкие продукты на уголь наиосят катализатор (из р-ров солей, в виде порошка, эмульсии или суспензии) в кол-ве 1–5% от массы угля. Чем активнее катализатор, тем при более иизком давлении м. б. осуществлена Г. у. Макс. каталитич. активностью обладают соед. Mo, W, Sn, при использовании к-рых Г. у. можно проводить при отиосительно низком давлении – 10–14 МПа. Однако их применеиие ограничено из-



Принципиальная технологическая схема гидрогенизации угля

за трудности регенерации из смеси с остатком непревращенного угля. Поэтому во мн. процессах применяют дешевые, хотя и малоактивные, катализаторы (напр., т. наз. красный шлам – отход после выделения Al_2O_3 из бокситов), компенсируя их недостаточную активность повышением давления водорода до 30–70 МПа.

Эффективность Г. у. в значит. степени определяется хим. составом и св-вами растворителя-пастообразователя, в смеси с к-рым (50–60% пастообразователя) уголь подвергается переработке. Пастообразователь должен содержать высококипящие фракции продукта Г. у. (т. кип. > 325 °С) с миним. содержанием асфальтеиов для удержания угля в жидкой фазе. В большинстве вариантов Г. у. к пастообразователю добавляют в-ва с водорододонорными св-вами для стабилизации блоков, образующихся из угольного мультимера при относительно низкой т-ре (200–350 °С), когда молекулярный водород малоактивен. Блоки легко отщепляют водород у доноров и благодаря этому не «слипаются».

Водорододонорный компонент пастообразователя получают гидрированием фракции Г. у. с т. кип. 300–400 °С. В этом случае би-, три- и тетрациклич. ароматич. углеводороды частично гидрируются с образованием гидроароматич. производных, к-рые способны отдавать водород с более высокими скоростями, чем нафтеновые углеводороды. Кол-во донора в пастообразователе может составлять 20–50% (состав пастообразователя оптимизируется в зависимости от вида сырья и условий гидрогенизации). В кач-ве донора используют также высококипящие фракции нефтепродуктов.

Степень превращения ОМУ повышается при введении в пастообразователь орг. добавок – соединений, способных вступать во взаимод. с углем и продуктами его деструкции (γ-пиколин, хинолин, антрацен и др.). Добавки также временно стабилизируют реакционноспособные радикалы, образующиеся при первичной деструкции угля, и т. обр. препятствуют образованию побочных продуктов конденсации.

Полученную углемасляную пасту в смеси с циркулирующим водородсодержащим газом (80–85% H_2 на входе, 75–80% – на выходе) нагревают в системе теплообмена и трубчатой печи и затем направляют на гидрогенизацию в реактор. На 1 т пасты вводят 1,5–5,5 тыс. $м^3$ газа. Часть газа подают в реактор холодным для охлаждения реакц. смеси и поддержания постояниой т-ры, поскольку при Г. у. выделяется 1,2–1,6 МДж на 1 кг угля. При возрастании т-ры увеличивается скорость деструкции ОМУ, однако одновременно уменьшается скорость гидрирования.

Гидрогенизацию осуществляют в трех или четырех последовательно расположенных цилиндрич. пустотелых реакторах. Длительность Г. у., как правило, определяется объемной скоростью подачи углемасляиой пасты в реакц. систему. Эта скорость зависит от типа угля, пастообразователя, катализатора, т-ры и давления процесса. Оптимальная объемная скорость подбирается эмпирически и составляет обычно 0,8–1,4 т на 1 $м^3$ реакц. объема в час (разрабатываются процессы с более высокой объемной скоростью).

Продукты реакции разделяют в сепараторе на парогазовую смесь и тяжелый остаток – шлам. Из первого потока выделяют жидкие продукты (масло, воду) и газ, к-рый после отделения предельных углеводородов (C_1–C_4), NH_3, H_2S, CO_2 и CO, H_2O обогащают 95–97%-ным H_2 и возвращают в процесс. Шлам разделяют на жидкие продукты и твердый остаток. Жидкие продукты после отделения воды подвергают дистилляции на фракцию с т. кип. до 325–400 °С и остаток, к-рый возвращают в процесс для приготовления пасты.

В связи со сложным строением ОМУ, разл. реакц. способностью ее фрагментов конечные жидкие продукты содержат много компоиентов, преим. моно- и бициклические ароматич. и гетероциклич. соединения с примесями парафиновых и нафтеновых углеводородов, а также фенолы, пиридиновые основания и др. в-ва, к-рые могут быть выделены.

Для «облагораживания» жидких продуктов, выход к-рых составляет 50–80% от массы ОМУ (в зависимости от состава угля), их подвергают гидроочистке, т. е. гидрируют на отдельной стадии при 10–30 МПа и 360–400 °С на стациоиарном алюмокобальт- или алюмоникельмолибденовом

ХАРАКТЕРИСТИКА ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ БУРОГО УГЛЯ КАНСКО-АЧИНСКОГО БАССЕЙНА

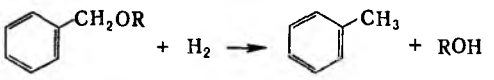
Показатель	До гидроочистки	После гидроочистки (0,8 МПа, 400°С, кат. – Al + Co + Mo)			
		суммарный продукт	фракция с т кип, °С		
			< 180	180–300	> 300
d_4^{20}	0,8962	0,8572	0,7615	0,8640	0,8660
n_D^{20}	1,4945	1,4765	1,4425	1,4762	1,4870
Иодное число	18,7	1,9	0,2	0,7	2,6
Содержание, % по объему					
феиолов	10,9	Следы	—	Следы	Следы
азотистых осиований	2,8	Следы	—	Следы	—
парафиноов и иафтеиов	55,0	54,7	76,0	58,2	43,9
ароматич углеводородов	45,0	45,3	24,0	41,8	56,1
Фракциоиный состав, °С					
т-ра иачала кипеиия	81	72	72	176	297
т-ра, до к-рой перегоняются					
10%	183	141	100	198	310
50%	340	270	132	242	340
90%	385	366	176	296	375
т-ра коица кипеиия	426	420	182	305	420
Элемеитный состав, %					
C	86,48	86,47	86,01	87,27	87,00
H	11,43	12,79	13,98	12,65	12 52
S	0,62	0 05	0 01	0,03	0,06
N	0,22	0,01	—	—	0 02
O	1 25	0 28	—	0 05	0,40
Выход, %	—	96 6	13,0	45 4	41 6

катализаторе Легкокипящие фракции м б. использованы в кач-ве компонентов моторного топлива, а высококипящие – донора водорода для приготовления углемасляной пасты Соотношение бензина и дизельного топлива от 1 : 3 до 1 : 5 в зависимости от целей и условий процесса. В кач-ве примера в таблице приведена характеристика жидких продуктов гидрогенизации бурого угля Ирша-Бородинского месторождения Канско-Ачинского бассейна.

Бензиновые фракции имеют октановое число 72 в чистом виде и после каталитич риформинга м. б. применены как высокооктановый компонент автомобильного бензина или сырье для получения бензола, ксилолов. С целью увеличения выхода бензина более высококипящие фракции подвергают гидрокрекингу

Лит. Калечиц И В., Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив, М, 1973, Кричко А А, Лебедев В В, Фарберов И Л, Нетопливное использование углей, М, 1978 *А А Кричко*

ГИДРОГЕНО́ЛИЗ (от лат. hydrogenium – водород и греч. lýsis – разложение, распад) (*деструктивное гидрирование*), разрыв связи С—Х (Х – С, N, S, O и др) в орг. соединениях под действием водорода, напр.:



Осуществляется, как правило, в присут катализаторов гидрирования и дегидрирования Реализуется, напр, при гидрокрекинге При Г циклич соединений часто происходит раскрытие цикла Г используется в пром-сти для получения многоатомных спиртов, напр глицерина, ксилита, маннита из полисахаридов, а также в препаративной орг. химии, напр при синтезе альдегидов из хлорангидридов к-т (*Розенмунда реакция*)

Лит Хартуиг В Х, Симонов Р, в сб Органические реакции, т 7, М, 1956, с 327–408, Адкинс Г., там же, т 8, М, 1956, с 7–42.

ГИДРОДЕАЛКИЛИ́РОВАНИЕ, получение ароматич. углеводородов (гл. обр. бензола и нафталина) из их алкилзамещенных под давлением водорода. Сырье для произ-ва бензола – толуол или ксилолы, нафталина – легкий газойль каталитич. крекинга с пределами кипения 220–270 °С и тяжелый газойль каталитич. риформинга, содержащие до 30% алкилнафталинов Из газойлей предварительно экстрагируют фракцию, содержащую до 90% алкилнафталинов, к-рую очищают от азот- и серосодержащих соед (остаточное содержание S должно быть менее 0,003% по массе).

ПАРАМЕТРЫ ГИДРОДЕАЛКИЛИРОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ БЕНЗОЛА И НАФТАЛИНА

Параметр	Получение бензола		Получение нафталина	
	термич способ	каталитич способ	термич способ	каталитич. способ
Т-ра, °С	780–790	600–650	700–720	600–650
Давление, МПа	5	4–5	4–5	6–7
Скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	4	1	0,25–0,50	0,25–0,50
Соотношение водород сырье мольное	4 1	3 1	—	—
по объему	—	—	500–600	500–600
Расход водорода, % по массе	1,1	1,1	1,3–1,4	1,3–1,4
Выход целевого продукта, % по массе	79	60	96	40–50

Известны термич. Г. (без катализатора) и каталитич. Г. Катализаторы в произ-ве бензола – алюмомолибденовый или алюмохромовый (10–12% MoO или CrO, носитель – Al_2O_3), в произ-ве нафталина – алюмокобальтмолибденовый или алюмокобальтхромовый (10–12% MoO или CrO, промотированного 5% CoO, носитель – Al_2O_3). Термич. Г. в пром-сти широкого распространения не получило из-за того, что процесс сопровождается значит. коксообразованием. Параметры разл. вариантов Г приведены в таблице.

Лит. Паушкин Я М, Адельсон С В, Вишнякова Т П, Технология нефтехимического синтеза, 2 изд, М, 1985, с 73–76, Магарил Р З, Теоретические основы химических процессов переработки нефти, М, 1976, Сухаиов В П, Каталитические процессы в нефтепереработке, 3 изд, М, 1979

А В Агафонов

ГИДРОДЕАРОМАТИЗА́ЦИЯ, каталитич переработка нефтяных фракций под давлением водорода, в к-рой осн. р-ция – *гидрирование* ароматич. углеводородов Сопутствующие р-ции. гидрирование непредельных алифатич. соед, гидрогенолиз серо- и азотсодержащих соед, в ряде случаев – деалкилирование, деструкция и изомеризация нафтеновых и парафиновых углеводородов. Катализаторы – оксиды или сульфиды Со, Мо, Ni или W, а также платиновые металлы (Pt, Pd), носители – Al_2O_3, аморфные алюмосиликаты, цеолиты. Оксиды и сульфиды более устойчивы к отравлению сернистыми, азотистыми и др. соед., но значительно менее активны, в их присутствии процесс проводят при сравнительно высоком давлении водорода (10–30 МПа). На платиновых металлах процесс осуществляется при давлении ниже 5 МПа, но из-за того, что они легко отравляются, требуется предварит. *гидроочистка* сырья.

Г. осуществляют при 250–420 °С, объемной скорости подачи сырья 0,1–10 $ч^{-1}$, расходе H_2 от 0,5 до 5% по массе. Г. экзотермична, и обычно для поддержания требуемой т-ры вводят холодный водородсодержащий газ в неск. зон реактора

Г широко применяется при получении реактивных топлив с улучшенными эксплуатац. св-вами, а также орг. р-рителей

Лит. Орочко Д И, Сулимов А Д, Осипов Л Н, Гидрогенизационные процессы в иефтепереработке М, 1971, Калечиц И В, Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив, М, 1973, Смидович Е В, Крекинг иефтяного сырья и переработка углеводородных газов, 3 изд., М, 1980 (Технология переработки нефти и газа, ч 2) *Н Г Лазьян*

ГИДРОДООЧИ́СТКА, осуществляется действием водорода на нефтяные фракции (гл обр. смазочные масла, твердые и жидкие парафины), предварительно очищенные др. методами. Осн. р-ции, происходящие при Г. гидрирование непредельных соед.; частичный гидрогенолиз серо-, азот- и кислородсодержащих соед. с одноврем. образованием H_2S, NH_3 и H_2O.

Процесс проводят по традиц. схеме *гидроочистки* при 280–325 °С, 4–5 МПа, объемной скорости подачи сырья 2–3 $ч^{-1}$, соотношении водородсодержащий газ : сырье 300 : 1, содержании водорода в газе 75–90%, расходе водорода 0,2–0,3% по массе. Потоки сырья и газа контактируют в реакторе при пропускании через неподвижный слой алюмоникельмолибденового или алюмокобальтмолибденового катализатора. Выход жидких продуктов обычно составляет 98–99,5%, газообразных продуктов – до 0,5% по массе.

Г. имеет ряд преимуществ перед *контактной очисткой* нефтяных фракций (в частности, более простое аппаратурное оформление, отсутствие отходов). В результате Г. уменьшается коксуемость нефтепродуктов и содержание в них S, повышаются вязкость, устойчивость к окислению, происходит осветление.

Лит. Орочко Д.И, Сулимов А Д, Осипов Л Н, Гидрогенизационные процессы в иефтепереработке, М, 1971, Черножуков Н И, Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных иефтепродуктов, 6 изд., М, 1978 (Технология переработки иефти и газа, ч 3) *А В Агафонов*

ГИДРОКОРТИЗО́Н, см. *Кортикоиды.*

ГИДРОКРЕ́КИНГ, осуществляется действием водорода в присут. катализаторов на высококипящие нефтяные фракции (гл. обр. вакуумный дистиллят с пределами выкипания 300–540 °С), а также на легкокипящие и среднедистиллятные прямогонные фракции и вторичные продукты их термокаталитич переработки Цель Г. – получение бензиновых фракций, реактивного и дизельных топлив, смазочных масел, сжиженных газов C_3–C_4, сырья для пиролиза, каталитич. риформинга и крекинга.

Осн. р-ции, происходящие при Г.: гидрогенолиз серо-, азот- и кислородсодержащих соед.; гидрирование ароматич. (преим. полициклических) углеводородов; раскрытие нафтеновых колец; гидродеалкилирование алкилароматич. и нафтеновых углеводородов; разрыв цепи парафиновых углеводородов; изомеризация и гидрирование образующихся продуктов.

Процесс проводят в секционированных реакторах с неподвижными слоями (реже – с кипящим слоем) катализатора при 330–450 °С, 5–30 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,3–1,0 $ч^{-1}$. Соотношение водородсодержащий газ : сырье составляет (600–2000) : 1, содержание водорода в циркулирующем газе – 75–95% по объему (остальное – азот, метан, этан и бутан).

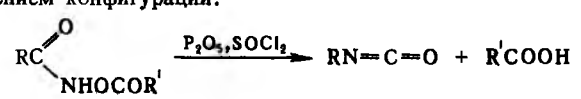
Перспективная схема Г. – одноступенчатая многостадийная (обычно двухстадийная). На первой стадии сырье подвергают глубокой очистке от сернистых, азотистых, смолистых и полициклических ароматич. соед. с использованием алюмоникельмолибденовых, алюмокобальтмолибденовых или никельвольфрамовых катализаторов, содержащих 12–40% оксидов или сульфидов Ni, Co или Mo при т-ре и объемной скорости подачи сырья, характерных для *гидроочистки*. Полученную газожидкостную смесь, не подвергая разделению, направляют на вторую стадию, где происходит собственно Г. в присут. катализаторов – оксидов или сульфидов Ni, Co или Mo на носителях, к-рыми служат аморфные или кристаллич. (цеолитсодержащие) алюмосиликаты. Для повышения выходов целевых продуктов не превращенное за один проход сырье возвращают в систему.

При использовании в кач-ве сырья нефтяных фракций с высоким содержанием серы, азота и полициклических ароматич. углеводородов катализатор быстро теряет свою активность. В этом случае Г. проводят в две ступени. На первой сырье облагораживают, применяя алюмокобальтмолибденовый кат., устойчивый к серо- и азотсодержащим соед., на второй используют цеолитный кат., содержащий благородный металл (Pt, Pd, Ru). Между ступенями установлена ректификац. колонна для выделения из гидрогенизата растворенных газов и части жидких продуктов.

С помощью Г. можно получать высококачеств. нефтепродукты, состав к-рых определяется т-рой и объемной скоростью подачи сырья, а также кол-вом и фракц. составом рециркулирующего непревращенного сырья. Процесс отличается высокой избирательностью (выход целевого продукта может достигать 80%). Поскольку процесс экзотермичный (тепловой эффект до 240 кДж/моль), для поддержания требуемой т-ры между слоями катализатора вводят холодный водородосодержащий газ.

Лит.: Орочко Д. И., Сулимов А. Д., Осипов Л. Н., Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке, М., 1971; Магарил Р. З., Теоретические основы химических процессов переработки нефти, М., 1976; Суханов В. П., Каталитические процессы в нефтепереработке, 3 изд., М., 1979; Гидропереработка остаточных видов сырья, М., 1984; Эрих В. Н., Расина М. Г., Рудин М. Г., Химия и технология нефти и газа, 3 изд., Л., 1985. *В. М. Курганов.*

ГИДРОКСА́МОВЫЕ КИСЛО́ТЫ (N-ацилгидроксиламины), N-гидроксиамиды карбоновых к-т общей ф-лы RCONHOH. Кристаллич. в-ва. Обладают слабыми кислотными св-вами, напр. pK_a ацетогидроксамовой к-ты 9,40, бензогидроксамовой 8,89. Под действием щелочных и кислых реагентов гидролизуются до карбоновых к-т и NH_2OH. При взаимод. с первичными амиами и гидразинами образуют соотв. амиды и гидразиды. Восстанавливаются до амидов и нитрилов. Легко селективно алкилируются и ацилируются по ОН-группе, образуя О-производные – RCONHOR′ и RCONHOCOR′. При нагр. или в присут. оснований О-производные претерпевают *Лоссена реакцию*, образуя изоцианаты или продукты их превращений, причем оптически активные соед. перегруппировываются с сохранением конфигурации:



Г. к. образуют окрашенные комплексы с катионами металлов (Fe^{3+}, Cu^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}), что используется для колориметрич. определения Г. к.

Способы получения Г. к.: ацилирование гидроксиламина эфирами, ангидридами или галогенангидридами карбоновых к-т; окисление аминов, оксимов или амидов; действие бензолсульфогидроксамовой к-ты на альдегиды (р-ция Анджели – Римини).

Г. к. – исходные продукты при синтезе пестицидов и некрых лек. препаратов, экстрагенты и реагенты для определения металлов.

Лит.: Bauer L., Exner O., «Angewandte Chemie», 1974, Bd 86, S. 419–28. *Д. В. Иоффе.*

ГИДРОКСИ́Д-АНИО́Н OH^-. Существует в газовой фазе изолированно, находится в кристаллич. решетке гидроксидов и основных солей наиб. активных металлов, образуется в водных р-рах вследствие диссоциации воды или (и) растворенных гидроксидов. Для OH^- в газовой фазе: длина связи О—Н 0,096 им; частота колебаний 3800 $см^{-1}$; энергия ионизации 176,13 кДж/моль; C_p^0 29,14 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ – 143,2 кДж/моль; S^0_{298} 172,32 Дж/(моль·К).

Ионный радиус и поляризуемость OH^- в твердых гидроксидах велики, поэтому гидроксиды имеют рыхлую слоистую кристаллич. структуру с большой долей ковалентной составляющей связи металл—ОН. При гидролизе солей многовалентных металлов образуются не растворимые в воде полиядерные гидроксокомплексы, в к-рых имеются мостиковые связи, осуществляемые с помощью OH^-.

Для OH^- в бесконечно разб. водном р-ре: относительные парциальные моляльные теплоемкость и энтропия равны соотв. – 139,7 и – 10,5 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ – 230,0 кДж/моль; абс. подвижность $17{,}8 \cdot 10^{-8}$ $м^2/(с \cdot В)$. Присутствие в водном р-ре OH^- в концентрациях выше 10^{-7} моль/л приводит к щелочной р-ции р-ра. Ион OH^- играет большую роль в хим. и биол. процессах в водных средах. *П. М. Чукуров.*

ГИДРОКСИ́ДЫ, неорг. соед. металлов общей ф-лы $M(OH)_n$, где n – степень окисления металла М. Являются основаниями или амфотерными соединениями. Г. щелочных, щел.-зем. металлов и Tl(I) наз. *щелочами*.

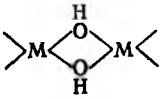
Кристаллич. решетки Г. щелочных и щел.-зем. металлов содержат ионы OH^-, к-рые легко обнаруживаются по широкой полосе в ИК-спектре при 3600 $см^{-1}$. Щелочи при растворении в воде подвергаются электролитич. диссоциации с образованием гидратированных ионов OH^- и аквакатионов металла. В конц. неводных р-рах Г. щелочных металлов возможно образование ионных пар, напр. $(K^+ \cdot OH^-)$, с включением в их состав молекул р-рителя. Г. щелочных металлов хорошо раств. в воде, Г. остальных металлов мало растворимы и часто выделяются из водного р-ра в виде гелей переменного состава, содержащих молекулы воды.

К амфотерным Г. относят $Be(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Ga(OH)_3$, $Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $CrO(OH)$ и нек-рые др. При взаимод. с к-тами они образуют соли, с сильными основаниями – гидроксокомплексы. Напр., Г. цинка может реагировать как с к-той, так и с основанием:

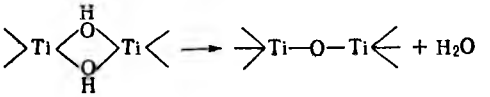
$$Zn(OH)_2 + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + 2H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + 2KOH \rightarrow K_2[Zn(OH)_4]$$

Г. многих металлов, особенно элементов IVб гр. периодич. системы, склонны к поликонденсации в результате процесса о л я ц и и – образования мостиковых групп ОН (см. *Гидроксокомплексы*). При этом Г. превращ. в сложные нестехиометрич. соед. – многоядерные гидроксоаквакомплексы, содержащие такие, напр., фрагменты:



Образованию этих соед. способствует повышение т-ры, концентрации р-ра и водородного показателя (pH). При старении осадка многоядерных гидроксоаквакомплексов гидроксогруппы необратимо превращ. в оксогруппы (процесс оксоляции), напр.:



Многие Г. и их водные р-ры поглощают CO_2 из воздуха с образованием карбонатов, с к-тами дают соли. При нагр. Г. щелочных металлов, кроме LiOH, плавятся, а остальные, в т. ч. и LiOH, разлагаются на оксид металла и воду, напр.: $Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$. Гидроксиды Cu(I), Ag(I), Au(I) разлагаются на воду и оксид в процессе их образования.

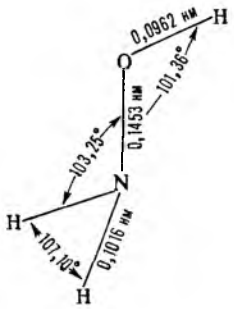
Г. щелочных металлов получают: электролизом водных р-ров солей, чаще всего хлоридов; методом ионного обмена с использованием анионитов в OH-форме; иногда по обменным р-циям, напр.: $Li_2SO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow 2LiOH + BaSO_4$. Г. остальных металлов получают в осн. по обменным р-циям. В отдельных случаях Г. щел.-зем. металлов синтезируют взаимод. их оксидов с водой, напр.: $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$.

Г. встречаются в природе в виде минералов, напр. гидраргиллита $Al(OH)_3$, брусита $Mg(OH)_2$.

Среди орг. в-в также известны Г., напр. тетраалкиламмонийгидроксиды $(NR_4)OH$, где $R = CH_3, C_2H_5$; они хорошо раств. в воде, относятся к классу оснований. *Б. Д. Степин.*

ГИДРОКСИЛ (гидроксильная группа, гидроксигруппа, оксигруппа) OH, структурный фрагмент иеорг. (напр., гидроксидов, гидроксокомплексов) и орг. (напр., спиртов, карбоновых к-т) соединений.

ГИДРОКСИЛАМИН NH_2OH; мол. м. 33,0298; бесцв. кристаллы. Конфигурация молекулы:



Кристаллич. решетка ромбическая; т. пл. 32 °C; плотн. 1,335 г/см³ (10 °C); $\Delta H^0_{обр}$ −115,1 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ −17,4 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 16,5 кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ 64,2 кДж/моль; для газа: C^0_p 46,67 Дж/(моль·К); S^0_{298} 236,07 Дж/(моль·К); давление пара при 32 °C 705 Па (в парах мономерен); μ $1,97 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Г. очень гигроскопичен и термически нестабилен: медленно распадается выше т-ры плавления, при быстром нагревании до 100 °C иногда происходит взрыв; осн. продукты распада – NH_3, N_2 и H_2O. Расплав Г. легко переохлаждается и хорошо растворяет многие в-ва, напр. NH_3, KI, KCN, $NaNO_3$, NaCl, NaOH. Г. смешивается с водой, этанолом и метанолом в любых соотношениях, но не раств. в эфире и бензоле. В водном р-ре диссоциирует по кислотному (pK_a 14,02) и основному (pK_a 5,97) типу:

$$NH_2OH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + NH_2O^-$$
$$NH_2OH + H_2O \rightleftarrows NH_3OH^+ + OH^-$$

В кислом водном р-ре Г. устойчив; однако ионы переходных металлов катализируют его распад, поэтому к р-ру добавляют связывающие их в-ва, напр. комплексоны, $SnO_2 \cdot xH_2O$ или станнаты.

В водном р-ре, как и в своб. состоянии, Г. может реагировать и как окислитель, и как восстановитель. Он восстанавливает, иапр., Fe(III) до Fe(II), Cu(II) до Cu(I), Pu(IV) до Pu(III). Сильные восстановители (HI, H_2S, $SnCl_2$, цинковая пыль и др.) восстанавливают его до NH_3. Кислород воздуха медленно окисляет Г. в щелочном (pH 12–13) р-ре с образованием NO_2^- и H_2O_2. Жидкий Г. с активными окислителями ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, BaO_2, Cl_2 и др.) реагирует с воспламенением, более спокойно – с Br_2, K_2CrO_4, хлоратами, $AgNO_3$ и др. С HNO_2 в водном р-ре Г. при комнатной т-ре дает N_2O и H_2O. Р-ция с разб. HNO_3 автокаталитическая с промежут. образованием HNO_2. С газообразным NO в щелочном растворе Г. реагирует по ур-нию:

$$2NH_2OH + 2NO \rightarrow N_2O + N_2 + 3H_2O$$

Хотя кислотная ф-ция у Г. выражена слабо, известно неск. его малостабильных солей, напр. NaH_2NO, $Ca(H_2NO)_2$, и ряд более устойчивых комплексных соед., напр. $[UO_2(H_2NO)_2] \cdot 3H_2O$. Благодаря наличию неподеленных электронных пар на атомах азота и кислорода Г. легко образует прочные комплексы, напр. $[Pt(NH_2OH)_4]Cl_2$, $[Ni(NH_2OH)_n]Cl_2$, в к-рых молекула Г. связана с атомом металла через атом азота. Связь через атом кислорода осуществляется в кристаллич. комплексах $[LiNH_2OH)_3]ClO_4$ ($\Delta H^0_{обр}$ −799,1 кДж/моль), $[Mg(NH_2OH)_6](ClO_4)_2$ ($\Delta H^0_{обр}$ −1457,7 кДж/моль), $[Ca(NH_2OH)_3](ClO_4)_2$ ($\Delta H^0_{обр}$ −1156,4 кДж/моль) и др. Они устойчивы до 100 °C и менее гигроскопичны, чем соответствующие простые соли $M(ClO_4)_n$ и свободный Г. Реализуемая в этих комплексах изомерная структура ONH_3 на 126 кДж/моль энергетически менее выгодна, чем структура Г. в своб. состоянии.

С сильными к-тами Г. образует соли, содержащие катион гидроксиламмония NH_3OH^+. Наиб. важны хлорид NH_3OHCl (т. пл. 152 °C, плотн. 1,67 г/см³), сульфат $(NH_3OH)_2SO_4$ (т. пл. 172 °C) и перхлорат NH_3OHClO_4 (т. пл. 89 °C, плотн. 2,07 г/см³, $\Delta H^0_{обр}$ −281,6 кДж/моль). Все три соли – бесцв. кристаллы с моноклинной решеткой; хорошо раств. в воде, хлорид и перхлорат – также в спиртах и ацетоне. Хлорид и сульфат начинают медленно разлагаться ниже т-р плавления, перхлорат – выше 100 °C.

Атомы водорода в молекуле Г. могут быть замещены на разл. неорг. и орг. остатки. При замещении на группу SO_3K образуются гидроксиламинсульфонаты – $HONHSO_3K$, $(KSO_3)_2NOH$ и $KO_3SON(SO_3K)_2$. К этой группе производных Г. относятся гидроксиламин-О-сульфокислота H_2NOSO_3H, метилсульфонилгидроксиламин $CH_3SO_2N(H)OH$ и N-амидосульфонилгидроксиламин $H_2NSO_2N(H)OH$, к-рые м. б. использованы для получения N_2O. При нитрозировании Г. по атому N образуются азотноватистая к-та $H_2N_2O_2$ и ее соли – гипонитриты, а при нитровании – соли азотноватой к-ты $H_2N_2O_3$ (гипонитраты). С альдегидами и кетонами Г. и его соли дают соотв. альдоксимы и кетоксимы. См. также *Гидроксиламина производные органические.*

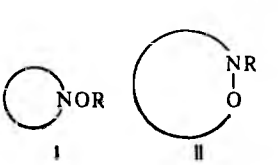
В лаборатории Г. можно синтезировать разложением в вакууме его солей, напр. $(NH_3OH)_3PO_4$ или $[Mg(NH_2OH)_6]ClO_4$. Спиртовый р-р Г. получают действием C_2H_5ONa на NH_3OHCl. В пром-сти соли Г. получают восстановлением NO водородом в присут. Pt, нанесенной на графит, в среде разб. H_2SO_4 при 40 °C или гидрированием HNO_3 в присут. Pd в разб. H_3PO_4.

Г. и его соли применяют для получения оксимов (напр., циклогексаноноксима), гидроксамовых к-т. Г.– реагент для титриметрич. определения карбонильных соединений. Сульфат Г.– компонент проявителя цветной фото- и кинопленки. Перхлорат Г.– окислитель твердых ракетных топлив.

Г. и его соли токсичны; при попадании на кожу вызывают экземы и нагноения, при попадании в кровь переводят гемоглобин в метгемоглобин и действуют на нервные центры. Для NH_3OHCl ПДК в воде водоемов 5 мг/л.

Лит.: Брикун И. К., Коздовский М. Т., Никитина Л. В., Гидразин и гидроксиламин и их применение в аналитической химии, А.-А., 1967; Харитонов Ю. Я., Сарухаиов М. А., Химия комплексов металлов с гидроксиламином, М., 1977. *В. Я. Росоловский.*

ГИДРОКСИЛАМИНА ПРОИЗВОДНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ. Среди производных ациклич. ряда (физ. св-ва см. в табл.) различают N-производные (общие ф-лы RNHOH и RR′NOH), O-производные (NH_2OR) и N,O-производные (RNHOR′ и RR′NOR″) гидроксиламина. Существуют также циклич. Г. п. о. (ф-лы I и II, R – H, орг. остаток), напр. *оксазиридин.* N-Ацилпроизводные наз. *гидроксамовыми кислотами.*



I II

Большинство N-замещенных неустойчиво на воздухе, причем дизамещенные, как правило, стабильнее монозамещенных, арилпроизводные – алкилпроизводных. Восстановление Г. п. о., применяемое для установления их строения, приводит к аминам.

СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРОКСИЛАМИНА

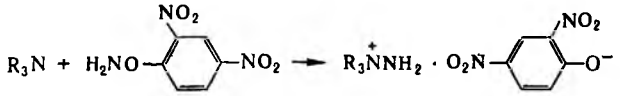
Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	$\Delta H^\circ_{исп}$, кДж/моль	pK_a (для сопряженной к-ты)
O-Метилгидроксиламин NH_2OCH_3	– 86,4 (149)*	48,1	32,3	4,6
N-Метилгидроксиламин CH_3NHOH	42 (88–90)*	115	49,8	6,0
N,O-Диметилгидроксиламин CH_3NHOCH_3	– 97 (115–116)*	42,3	31,2	4,8
N,N-Диметилгидроксиламин $(CH_3)_2NOH$	17,6 (102)*	100,6	40,5	5,2
N,N,O-Триметилгидроксиламии $(CH_3)_2NOCH_3$	– 97,2 (123)*	30	26,8	3,7
N-Фенилгидроксиламии C_6H_5NOH	– (82)*	—	—	—

* В скобках приведена т-ра плавления гидрохлорида

N-Алкил(арил)- и N,N-диалкил(арил)гидроксиламины легко окисляются соотв. до нитрозосоединений и нитроксильных радикалов. N-Алкилзамещенные ацилируются и алкилируются сначала по атому азота, затем – по атому кислорода. С альдегидами и кетонами они образуют нитроны:

$$RNHOH + R'R''CO \rightarrow R\overset{+}{N}(O^-)=CR'R''$$

N-Арилгидроксиламины при действии разб. к-т превращаются в *п*-аминофенолы, что используется для синтеза последних. O-Замещенные цримеияют для аминирования аминов, напр.:



Аналогично протекает р-ция с фосфинами и сульфидами.

Соед. типа RNHOH получают восстановлением нитросоединений, N-арилпроизводные – также нуклеоф. замещением, напр.:

$$2,4\text{-}(O_2N)_2C_6H_3OR + NH_2OH \rightarrow 2,4\text{-}(O_2N)_2C_6H_3NHOH + ROH$$

N, N-Дизамещенные образуются при окислении аминов, восстановлении нитроксильных радикалов и термич. распаде N-оксидов аминов, напр.:

$$RR'\overset{+}{N}(O^-)C_2H_5 \rightarrow RR'NOH + CH_2=CH_2$$

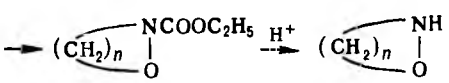
O-Замещенные синтезируют алкилированием (арилированием) N-гидроксипроизводных амидов, уретанов или иминов, напр.:

$$RCONHOH \xrightarrow{R'Hal} RCONHOR' \xrightarrow{H^+} NH_2OR'$$

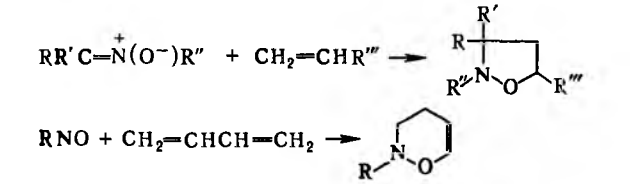
Соед. типа RR'NOR'' получают алкилированием N, N-замещенных гидроксиламина, а также из нитроксильных радикалов.

Циклич. N, O-замещенные синтезируют из N-гидроксиуретана:

$$C_2H_5OOCNHOH + Br(CH_2)_nBr \rightarrow$$



где $n = 3,4$. Тетрагидро-1,2-оксазол и 3,6-дигидро-1,2-оксазин, относящиеся к этому же типу Г. п. о., образуются соотв. при взаимод. нитронов с олефинами и нитрозосоединений с бутадиеном:



Г. п. о. используют в орг. химии для синтеза гетероциклов и нитрозосоединений. Нек-рые, напр. *купферон*, применяют в аналит. химии.

N-Замещенные, попадая в кровь, превращ. гемоглобин в метгемоглобин, вызывая кислородное голодание. O-Замещенные – ферментные яды, дезактивирующие каталазу. Нек-рые Г. п. о. проявляют мутагенную и канцерогенную активность.

Лит.: Робертс Дж. С., в кн.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 228–68; Zech B., Metzger H., в кн.: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd 10, Tl 1, Stuttg., 1971, S. 1091–1279. *И. Е. Членов.*

ГИДРОКСИ́ЛЬНОЕ ЧИСЛО́, масса KOH (в мг), эквивалентная кол-ву CH_3COOH, образующейся в результате гидролиза избытка уксусного ангидрида после ацилирования 1 г исследуемого в-ва. Характеризует число гидроксильных групп в в-ве. При определении Г. ч. запаянную трубку с навеской в-ва и ацетилирующей смесью (р-р уксусного ангидрида в этилацетате) помещают в стакан с водой и кипятят 1 ч; иногда ацетилирование проводят при комнатной т-ре с добавкой $HClO_4$ в кач-ве катализатора. После завершения р-ции непрореагировавший уксусный ангидрид гидролизуют в присут. пиридина; кол-во образовавшейся CH_3COOH определяют титриметрически. Г. ч. $= 56,1N(V_2 - V_1)/a$, где V_2 и V_1 – объемы (в мл) р-ра KOH нормальности N, пошедшие на титрование соотв. в холостом опыте и в опыте с пробой, a – навеска в-ва (в г). Г. ч. определяют у первичных и вторичных алифатич. спиртов и фенолов. Определению мешают первичные и вторичные амины, низкомол. альдегиды. *Е. А. Бондаревская.*

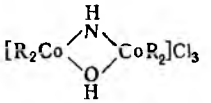
ГИДРОКСИЦИТРОНЕЛЛА́ЛЬ (7-гидрокси-3,7-диметилоктаналь) $(CH_3)_2C(OH)(CH_2)_3CH(CH_3)CH_2CHO$, мол. м. 172,26; бесцв. вязкая жидкость, обладающая запахом свежей зелени с оттенком запаха цветов липы и ландыша; т. кип. 262 °С, 116 °С/5 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,9220, n_D^{20} 1,4494; давление пара 346 МПа (20 °С); растворим в этаноле, плохо – в пропиленгликоле, почти не растворим в воде. Быстро окисляется на воздухе, неустойчив в кислой и щелочной средах.

Способы получения: 1) гидратация цитронеллаля $(CH_3)_2C=CH(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2CHO$ в присут. минеральных к-т (в р-цию вводят производное с «защищенной» альдегидной группой, напр. продукт взаимод. с $NaHSO_3$ или с диэтаноламином, т. к. в кислой среде цитронеллаль легко циклизуется); 2) каталитич. дегидрирование 2,6-диметил-2,8-октандиола, к-рый получают двумя методами: а) гидратацией цитроиеллола $CH_2=C(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_3)CH_2CH_2OH$ в присут. минеральных к-т, б) окислением дигидромирценола надкислотами и последующим гидрированием образующегося эпоксида.

Г. – одно из наиб. ценных душистых в-в, используемых в парфюмерии; важное значение, особенно для ароматизации мыла, имеют также ацетали Г. и нек-рые другие его производные.

Т. всп. 118 °С, т. воспл. 128 °С, т. самовоспл. 510 °С; КПВ 0,26–0,37%, температурные пределы взрываемости 93–102 °С. $ЛД_{50} > 5$ г/кг (крысы, перорально). *Л. А. Хейфиц.*

ГИДРОКСОКО́МПЛЕКСЫ, координац. соед., содержащие в кач-ве лигандов одну или неск. монодентатных групп OH. Эти группы связаны с центральным атомом металла через атом кислорода. Соединения, в к-рых группы OH связаны одновременно с двумя атомами металла, наз. о л о в ы м и, напр. соед. ф-лы I,



I

где $R = NH_2(CH_2)_2NH_2$. Процесс образования таких соединений наз. оляцией, а сами мостиковые OH-группы – ол-группами. Различают Г. катионного типа (напр., $[Al(H_2O)_4(OH)_2]Cl$), анионного типа (напр., $K_2[Cu(OH)_4]$) и комплексы-неэлектролиты (напр., $[Sn(H_2O)_2Cl_3(OH)]$). Г. первых двух типов наз. гидроксосолями или основными солями.

Г. могут быть амфотерными. Для них характерны след. р-ции: оксоляция, напр. $[W(OH)F_5] \rightleftarrows [WOF_5]^- + H^+$; протонирование, напр. $[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+ \rightleftarrows [Cr(H_2O)_6]^{3+} + H_2O$; замещение OH-групп др. лигандами или молекулами растворителя; полимеризация с образованием многоядерных оловых или оксосоединений.

Г. чаще всего получают депротонированием аквакомплексов, напр.:

$$[Cr(C_5H_5N)_2(H_2O)_4]Cl_3 + 2NH_3 \rightarrow [Cr(C_5H_5N)_2(H_2O)_2(OH)_2]Cl + 2NH_4Cl$$

Др. путь синтеза – введение OH-групп в комплексное соед. в результате р-ций гидролиза, замещения и др.

Г. используют для синтеза разл. координац. соед., в аналит. химии.

Лит. Кукушкин Ю. Н., «Координационная химия», 1982, т. 8, в. 3, с. 275–81

Ю. Я. Харитонов

ГИДРОКСО́НИЙ-ИО́Н (гидроний-катион) H_3O^+, гидратированная форма протона; существует в водных р-рах к-т, входит в состав нек-рых псевдогидратов. Участвует во мн. р-циях, катализируемых к-тами, напр. этерификации и гидролиза. Ионы LH^+, где L – молекула орг. р-рителя, наз. ионами лиония.

ГИДРОЛА́ЗЫ, класс ферментов, катализирующих гидролиз. Могут действовать на сложноэфирные и гликозидные связи, на связи C—O в простых эфирах, C—S в сульфидах, C—N в пептидах, и др.

Г., катализирующие гидролиз сложноэфирных связей (эстеразы), действуют на сложные эфиры карбоновых и тиокарбоновых к-т, моноэфиры фосфорной к-ты и др. К этому подклассу относятся, в частности, ферменты, играющие важную роль в метаболизме липидов, нуклеиновых к-т и нуклеозидов, напр. *арилсульфатазы, ацетилхолинэстераза, дезоксирибонуклеазы, липазы, фосфатазы, фосфолипазы* и *эндодезоксирибонуклеазы*.

Наиб. группу ферментов, расщепляющих гликозидные связи, представляют те, к-рые катализируют гидролиз олиго- и полисахаридов, напр. *амилазы, лизоцим* и *нейраминидаза*. Многие Г. этого подкласса специфичны к положению гликозидной связи и к конфигурации аномерного атома C углевода.

Ферменты, катализирующие гидролиз связи C—N в пептидах и белках (пептидгидролазы), – самая многочисленная группа Г. К ним относятся ферменты, отщепляющие одну или две аминокислоты с N- или C-конца полипептидной цепи (напр., *аминопептидазы, карбоксипептидазы*), а также эндопептидазы, или протеиназы, расщепляющие цепь вдали от концевых остатков. Последние классифицируют не по специфичности к субстрату, как остальные Г., а по типу каталитически активных групп в активном центре. В соответствии с этим различают сериновые, тиоловые, карбоксильные и металлзависимые протеиназы. Пептидгидролазы играют важную роль не только в катаболизме белков и пептидов, но и в биол. регуляции (гормональной регуляции, активации проферментов, регуляции кровяного давления и солевого обмена и т. д.).

Ферменты, катализирующие гидролиз связей C—N в амидах, амидинах и нитрилах, играют важную роль в метаболизме амидов α-аминокислот (напр., аспарагина и глутамина), мочевины и ее производных (напр., барбитуратов), пуринов и пиримидинов и др. К Г. этого подкласса относятся, напр., *аспарагиназы* и *уреаза*.

Г., расщепляющие связь элемент – кислород в ангидридах неорг. к-т, действуют гл. обр. на фосфоангидридные связи в нуклеозиддифосфатах и нуклеозидтрифосфатах. В эту группу входят, напр., *аденозинтрифосфатазы*

Разрыв связи C—C в 3-оксокарбоновых к-тах катализируется, напр., оксалоацетазой, превращающей ацетилщавелевую к-ту в щавелевую и уксусную. Др. подклассы Г. известны своими очень немногочисленными представителями.

Г. – белки с мол. м. от 10–15 тыс. до 200–300 тыс. Они проявляют свою каталитич. активность, как правило, в отсутствие к.-л. кофакторов; лишь в нек-рых случаях необходимы ионы металлов – гл. обр. Zn^{2+}, Co^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}. Для небольшого числа Г. известна первичная, а для некрых и пространств. структура молекулы (напр., для лизоцима, *пепсина, трипсина, химотрипсина*). Отмечено значит. сходство структуры ферментов одного подкласса, особенно в области активного центра. Так, мн. протеиназы имеют в активном центре одинаковую последовательность аминокислот: Gly Asp Ser Gly Gly Pro (обозначения см. в ст. *Аминокислоты*). Близкое строение имеет и активный центр ряда эстераз.

Каталитически активными группами в Г. являются: группа OH остатка серина в химотрипсине, панкреатич. липазе, щелочной фосфатазе, аспарагиназе и др; группа SH остатка цистеина, напр. в *папаине*; группа COOH остатков аспарагиновой и глутаминовой к-т в пепсине, лизоциме, карбоксипептидазе и др.; имидазольная группа остатка гистидина, напр. в рибонуклеазе, глюкозо-6-фосфатазе. Эти группы могут функционировать как нуклеоф. катализаторы, образуя с субстратом ковалентное промежут. соед., или как кислотно-основные катализаторы, способствуя отщеплению протона от молекулы H_2O, атакующей расщепляемую связь, и протонируя уходящую группу субстрата. Атомы металла в металлсодержащих Г. поляризуют расщепляемую связь, включая в свою координац. сферу молекулу H_2O, способствуя ее ионизации. Активность Г. подавляется многими специфич. ингибиторами. Так, сериновые протеиназы и эстеразы инактивируются фосфорорг. соед. (напр, диизопропилфторфосфатом, зарином, зоманом), тиоловые гидролазы – реагентами на SH-группу (напр., N-этилимидом малеиновой к-ты), металлсодержащие ферменты – хелатообразующими реагентами (напр., этилендиаминтетрауксусной к-той).

Г. находят применение в пром-сти, медицине и с. х-ве, напр. для получения сахарных сиропов из крахмала и целлюлозы, осветления и стабилизации соков и виноматериалов, лечения ожогов, заболеваний желудочно-кишечного тракта, тромбозов.

Лит. Диксон М., Уэбб Э., Ферменты, пер. с англ., т. 1–3, М., 1982, Антонов В. К., Химия протеолиза, М., 1983, The enzymes, ed. by P. D. Boyer, 3 ed., v. 3–4, N. Y.–L., 1971, Methods in enzymology, ed. by G. E. Perlmann, L. Lorand, v. 19, N. Y.–L., 1970, там же, v. 45, N. Y., 1976

В. К. Антонов

ГИДРО́ЛИЗ (от греч. *hydōr* – вода и *lysis* – разложение, распад), обменная р-ция между в-вом и водой. Количественно Г. характеризуют константой Г. (константой равновесия р-ции Г.) $K_г$ и степенью $\alpha_г$, представляющей собой отношение числа частиц ионов или молекул, подвергшихся Г., к общему числу частиц, введенных в р-р. При $\alpha_г \ll 1$ $K_г$ и $\alpha_г$ связаны друг с другом как константа и степень ионизации электролита ($\alpha_г = \sqrt{K_г/c}$, где c – концентрация р-ра в моль/л).

При Г. солей образуются основания и к-ты. В большинстве случаев это обратимая р-ция. Необратимо гидролизуются соли, образованные катионом очень слабого основания и (или) анионом очень слабой к-ты, напр.:

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2S\uparrow$$

Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной к-ты (напр., $LiClO_4$, $NaNO_3$, KCl), в обычных условиях не гидролизуются и для их водных р-ров pH ≈ 7. Соли, образованные катионом сильного основания и анионом слабой к-ты (напр., CH_3COONa), гидролизуются по аниону.

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

Благодаря образованию ионов OH^- водные р-ры таких солей имеют щелочную р-цию (pH > 7). Соли слабых многоосновных к-т гидролизуются ступенчато, причем Г. по первой ступени всегда преобладает:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaHCO_3$$
$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + H_2CO_3$$

При Г. нек-рых анионов (WO_4^{2-}, VO_4^{3-} и др.) образуются изополианионы (напр., $W_3O_{10}^{2-}$, $V_2O_7^{4-}$), молекулярная масса и состав к-рых зависят от условий р-ции.

Соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной к-ты (напр., $AlCl_3$), гидролизуются по катиону. В р-ции участвует только катион, обычно входящий в состав аквакомплекса:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$$

Вследствие образования гидроксоний-ионов водные р-ры таких солей имеют кислую р-цию (pH < 7). Иногда процесс не заканчивается образованием одноядерного аквагидроксокомплекса, а идет дальше с образованием осадка гидроксо- или оксосоли (редко – гидроксида). При комнатной т-ре в большинстве случаев Г. протекает с образованием остающихся в р-ре многоядерных *гидроксокомплексов*, состав к-рых, как правило, зависит от условий р-ции. Напр., в водных р-рах, содержащих катионы Fe^{3+}, Be^{2+}, Sn^{2+}, образуются комплексы $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$, $[Be_3(OH)_3]^{3+}$, $[Sn_3(OH)_4]^{2+}$.

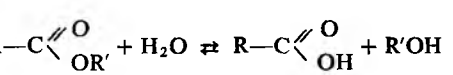
Соли, образованные катионом слабого основания и анионом слабой к-ты, напр. $Cu(OOCCH_3)_2$, гидролизуются по катиону и по аниону. Р-ры таких солей имеют слабокислую или слабощелочную р-цию в зависимости от того, какой ион гидролизуется в большей степени.

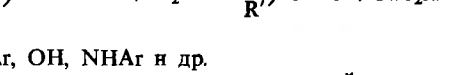
При Г. галогенангидридов образуются две к-ты – кислородсодержащая и галогеноводородная; р-ция в большинстве случаев идет необратимо:

$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + HCl$$
$$BF_3 + 3H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 3HF$$

Г. орг. соединений широко используется для получения спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых к-т из их производных или галогензамещенных углеводородов, напр.:

$$R—Hal + H_2O \rightleftarrows ROH + Hal^- + H^+,$$





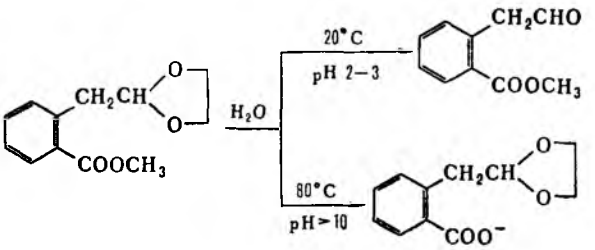
где X = Ar, OH, NHAr и др.

Г. ускоряется в присут. к-т и оснований, а также ионов металлов, способных прочно связываться с одним из продуктов и смещать тем самым равновесие реакции, напр.:

$$C_6H_5CHI_2 + H_2O + AgO_2CCF_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5CHO + AgI + CF_3CO_2H$$



Подбор соответствующих условий и катализаторов позволяет избирательно расщеплять отдельные связи в молекулах, содержащих неск. группировок, способных гидролизоваться, напр.:



Известна обширная группа ферментов (т. наз. *гидролаз*), катализирующих высокоселективный Г. молекул прир. соединений. На этих процессах основано большинство методов изучения строения биополимеров.

Г. орг. соед. широко используется для получения глюкозы, этилового спирта, карбоновых кислот и др. Г. жиров – основа пром. получения мыла и глицерина. Ферментативный Г. орг. соед. применяется в пищевой, текстильной, фармацевтич. пром-сти. См. также *Гидролизные производства*.

Лит.: Батлер Дж. Н., Ионные равновесия, пер. с англ., Л., 1973; Ингольд К., Теоретические основы органической химии, пер. с англ., М., 1973; Днепровский А. С., Темникова Т. И., Теоретические основы органической химии, Л., 1979; Бюлер К., Пирсон Д., Органические синтезы, пер. с англ., М., 1973.

С. И. Дракин, А. В. Чепраков.

ГИДРО́ЛИЗНЫЕ ПРОИЗВО́ДСТВА, служат для получения пищевых, кормовых и техн. продуктов из непищевого растит. сырья – отходов *лесозаготовок, лесопиления* и деревообработки (опилки, мелкая стружка, щепа), переработки с.-х. культур (соломы, шелухи семян и т. д.). Основой Г. п. служит гидролиз сырья, продукты к-рого подвергают дальнейшей хим. и биохим. переработке.

Гидролиз растительных материалов. Гидролиз происходит обычно в присутствии разб. или конц. минеральных и орг. к-т, реже – солей, дающих в водных р-рах кислую р-цию. В результате гидролиза (превращ. полисахаридов сырья в моносахариды) получают гидролизаты (водные р-ры орг. в-в, гл. обр. пентоз и гексоз), а также гидролизный лигнин (выход ок. 30% – здесь и далее в расчете на 1 т абсолютно сухого сырья). Поскольку на скорость и степень гидролиза полисахаридов влияет размер частиц сырья, его предварительно измельчают.

Гидролиз разбавленными кислотами (в осн. 0,4–0,7%-ной H_2SO_4) осуществляют при 120–190 °С и 0,6–1,5 МПа. Достоинства способа: можно использовать влажное сырье и проводить р-цию без регенерации к-ты вследствие малого ее расхода. Недостатки: большие затраты теплоты на гидролиз, значит. потери моносахаридов из-за их разложения в реакц. зоне, загрязнение гидролизатов побочными продуктами, что снижает их кач-во. Тем не менее, простота процесса определила интенсивное развитие данного способа, к-рый является основным в гидролизной пром-сти СССР.

Гидролиз концентрированными кислотами (гл. обр. 30–41%-ной HCl, а также 70–80%-ной H_2SO_4) ведут при т-рах не выше 60 °С и атм. давлении с получением гидролизатов, содержащих большое кол-во моносахаридов и немного примесей. Однако в этом процессе необходимо высушивать растит. сырье, регенерировать к-ту и применять дефицитные материалы для защиты оборудования от коррозии.

Условия гидролиза и состав образующихся при этом продуктов в значит. степени определяются наличием в растит. ткани двух фракций полисахаридов – легкогидролизуемых (гемицеллюлозы) и трудногидролизуемых (целлюлоза и небольшая часть гемицеллюлоз); скорость гидролиза последних в неск. сотен раз меньше. С повышением т-ры и концентрации к-ты скорость гидролиза полисахаридов возрастает.

Гидролиз растит. сырья неизбежно сопровождается разложением моносахаридов, при к-ром образуются нежелательные побочные продукты – фурфурол и гидроксиметил-

фурфурол, в свою очередь распадающиеся с образованием левулиновой и муравьиной к-т. Скорость разложения моносахаридов увеличивается при возрастании т-ры. Однако зависимость констант скорости гидролиза сырья ($k_г$) и разложения моносахаридов ($k_р$) от т-ры различна: чем выше т-ра, тем в большей степени гидролиз опережает распад. Твердый остаток после гидролиза (гидролизный лигнин) содержит, кроме лигнина, непрореагировавшие полисахарнды.

Режим процесса (т-ру, концентрацию, продолжительность) выбирают т. обр., чтобы степень гидролиза полисахаридов составляла ок. 90%. При оптим. режимах выход моносахаридов составляет 46–50%.

Гидролиз легкогидролизуемых полисахаридов проводят периодически в одну ступень. Прн этом вследствие высокого соотношения констант скорости гидролиза сырья и разложения моносахарндов ($k_г \gg k_р$) выход их приближается к колнчественному. При гидролизе трудногидролизуемых полнсахаридов (упомянутые константы близки между собой) степень разложения моносахаридов существенно возрастает. Поэтому их макс. выход прн одноступенчатом процессе не превышает 50% от нсходного содержания полисахаридов. Увеличенне выхода моносахаридов достигается применением т. наз. перколяцнонного гидролнза, предложенного в 1926–28 и осуществленного в СССР в пром. масштабе (1935). В основе способа лежит прнпцип непрерывной фильтрации р-ра к-ты через растит. матернал с одноврем. отбором гидролизата. При этом данный р-р служит не только катализатором, но и экстрагентом моносахарндов, к-рые непрерывно выводятся из сферы р-ции. Твердая фаза загружается в аппарат пернодически.

Гидролнз гемицеллюлоз (пентозный гидролиз) и перколяционный гидролиз трудногидролизуемых полисахарндов (гексозный гидролиз) проводят в гидролизаппаратах – вертикальных цилиндрич. стальных сосудах со сферич. верхней (для загрузки сырья) н конич. нижней (для выгрузки гидролизного лигнина) горловинами. Изнутри реактор футерован кислотоупорными неметаллич. матерналами, а снаружи теплонзолирован. Аппарат снабжен оросительными и фильтрующими устройствами, к-рые позволяют обеспечить макс. скорость фнльтрации к-ты и увеличить его производительность.

Прн гидролизе полисахариды переходят в р-р, что вызывает уменьшение массы сырья к концу р-ции в среднем на 70% и одноврем. сжатие твердой фазы. Это осложняет перколяционный гидролиз, т. к. прнводит к возрастанию гидравлич. сопротивления слоя материала и соответствующему снижению скорости фнльтрацни к-ты. Более полное использование емкости аппарата, а также увеличение его производительности м. б. достигнуты прн непрерывной загрузке сырья, подаче варочной к-ты, отборе гидролизата н выгрузке лигнина.

Переработка продуктов гидролиза. Из гидролнзатов принципиально м. б. получены: кристаллизацией моносахаридов – пищ. глюкоза и техн. ксилоза, гидрированием моносахаридов – многоатомные спирты (ксилит нз пентоз, сорбит н маннит – нз гексоз), гидрогенолизом этих спиртов – глицерин, этиленгликоль, пропиленгликоль; дегидратацней пентоз н гексоз – соотв. фурфурол н левулиновая к-та; окнслением – орг. к-ты (глюконовая, тригидроксиглутаровая н др.); микробнол. переработкой (броженнем, аэробным культивированнем) – этиловый и бутиловый спирты, кормовые дрожжи н антибнотикн.

Из гидролизного лигнина м. б. получены: пнролизом – активные угли, древесные смолы; хим. переработкой – активированный лигнин, щавелевая к-та и др.; водной обработкой – наполнители для полимерных материалов; термообработкой – сухой лигнин, прнменяемый как топливо (см. также *Лигнин*).

В СССР и нек-рых др. странах (ВНР, НРБ, ПНР, ЧССР, КНР, США, Франции, Италии, Японнн, Финляндни) в осн. функционируют Г. п. след. профилей: дрожжевого, спирто-дрожжевого, фурфурольно-дрожжевого, ксилозно-дрожжевого.

Дрожжевое и спирто-дрожжевое производство. Сырьем для дрожжевого произ-ва служат лнственная (богатая пентозанами) н хвойная древесина, для спирто-дрожжевого – хвойная, в к-рой преобладают гексозаны. Целевые продукты биохим. переработкн моносахаридов – этиловый спирт и кормовые дрожжи; при этом в дрожжевом произ-ве все образовавшиеся при гидролизе моносахариды (гексозы и пентозы) перерабатывают в дрожжи, а в спирто-дрожжевом произ-ве из гексоз получают спирт, а оставшиеся моиосахариды (в осн. пентозы) используют для выращивання дрожжей.

Технология получения гидролизатов состоит из след. операций: пропитки сырья H_2SO_4. нагревания паром с целью пентозного гидролиза, удаления из реактора воздуха н летучнх в-в (т. наз. сдувки), перколяции, промывки водой, отжима н выгрузки гидролизного лигнина. Прн промывке остатка фильтрация жндкой фазы через гидролизуемый материал продолжается, но вместо к-ты подают воду, к-рая экстрагирует находящиеся в порах и капиллярах сырья лигнин, моносахариды и к-ту. Пентозный гидролизат охлаждается в две или три ступени в последовательно соединенных испарителях. Давление в нних снижают от одной ступенн к другой; из последнего аппарата гидролизат выходит при атм. давлении с т-рой ок. 100 °С. Пары гидролизата направляют в теплообменники для конденсацнн и нагревания воды, идущей на гидролиз. Из конденсата ректифнкацией нзвлекают фурфурол (см. ниже).

Параметры процесса: т-ра 120–150 °С (пентозный гидролиз) и 150–190 °С (гексозный гидролиз), время р-ции – неск. ч (зависит от объема гидролизаппарата и скорости фильтрации р-ра к-ты через сырье). Кол-во жидкости, отобранной при перколяционном гидролизе, выражают т. наз. гидромодулем выдачи гидролизата – отношеннем его объема к массе загруженного в реактор *абсолютно сухого сырья*. Оптим. режнмы гидролиза характеризуются гидромодулем 12–16 $м^3$/т.

Гексозный гидролизат перед подачей на биохим. переработку необходимо предварительно подготовить с целью удаления содержащихся в нем примесей. Последние либо не утилизируются микроорганизмами – продуцентами этилового спирта и кормовых дрожжей, либо угнетают их жизнедеятельность (декстрнны – продукты неполного гидролиза полисахарндов, взвешенные в-ва – мелкодисперсный лигнин и смолообразные продукты, альдегиды – *фурфурол, гидроксиметилфурфурол*, формальдегид, соед. лигиогуминового комплекса, коллоидные в-ва, нек-рые орг. к-ты). Подготовка гидролизата включает неск. стадий: нн-версию (гидролиз) декстрннов до моносахаридов (выдержка при атм. давленин и 100 °С или под давлением до 0,1 МПа при более высокой т-ре) в спец. аппарате, нейтрализацию гидроксидом Са и аммиачной водой до pH 4,0–5,6, очистку от взвешениых частиц в отстойннках и от вредных примесей коагуляцней нх прн охлаждении до 33–37 °С, адсорбцией активным углем и продувкой воздухом.

В спирто-дрожжевом произ-ве гидролнзат, поступающий на переработку, наз. суслом. Входящие в его состав моносахариды (гексозы) сбраживают разл. расами дрожжей. Полученный продукт (бражка), содержащий 1–2% этилового спирта, концентрируют ректифнкацней. Выход 94–96%-ного спирта составляет 150–180 л (см. также *Этиловый спирт*).

Гидролизат, в состав к-рого входят неутилизируемые при спиртовом брожении пентозы н орг. к-ты (т. наз. барда), направляют на выращивание кормовых дрожжей. В случае чисто дрожжевого произ-ва все полученные гидролизаты нспользуют для культивированяя дрожжей, выход к-рых составляет до 220 кг (см. также *Дрожжи кормовые*).

Фурфурольно-дрожжевое производство. Применяют два способа получения фурфурола: прямой и из паров фракции самоиспарения гидролизатов. Первый способ заключается в орошении и пропитке к-той богатого пентозанами сырья (кукурузной кочерыжки, овсяной, хлопковой

и рисовой шелухи, подсолнечной лузги, лиственной древесины), в нагревании его до 160–170 °С паром и послед продувке им в течение 2–3 ч. В этих условиях содержащиеся в сырье гемицеллюлозы гидролизуются до пентоз, к-рые далее путем дегидратации в прнсут. катализаторов (к-т) превращ. в фурфурол. Последний, смешиваясь с водяным паром, удаляется в конденсацнонную систему. Непрерывный отбор фурфурола в реакц. зоне уменьшает степень его разложения. Конденсат содержит 3–4% фурфурола и 1–2% орг. к-т. Остаток после отгонки фурфурола (целлолигнин) подвергают перколяции с образованием гексозного гидролизата, из к-рого производят кормовые дрожжи.

С помощью второго способа фурфурол вырабатывают на спирто-дрожжевых предприятиях, извлекая его ректификацией (в кол-ве 0,2–0,4%) из конденсата фракции самонспарения пентозного гидролизата. Товарный фурфурол по обоим способам получают ректификацией. Выход фурфурола при произ-ве первым способом до 60–100 кг, вторым – 5–6 кг.

Ксилозно-дрожжевое производство. В кач-ве сырья для получения ксилозы применяют растит. отходы (овсяную и хлопковую шелуху, кукурузную кочерыжку), в к-рых преобладают пентозаны (ксилан) и содержится миним. кол-во минер. и орг. примесей. Для их удаления сырье, предварительно пропитанное к-той, обрабатывают горячей водой. Процесс осуществляют в две ступени. На первой проводят перколяционный пентозный гидролиз при 140 °С, что исключает гидролиз целлюлозы. Переработка гидролизата включает осветление его активным углем, отделение взвешенных в-в отстаиванием и фильтрацией, инверсию и ионообменную очистку от минер. и орг. примесей, упаривание р-ра и выделение ксилозы кристаллизацией (до 300 кг) Послед. гидрированием ксилозы получают кристаллич. ксилит (до 125 кг). На второй ступени остаток после гидролиза – целлолигнин перерабатывают так же, как в пронз-ве фурфурола. См. также *Лесохимия*.

Лит Шарков В И, Куйбина Н И, Химия гемицеллюлоз, М, 1972, Технология гидролизных производств, М, 1973, Корольков И И, Перколяционный гидролиз растительного сырья, 2 изд, М, 1978 *Е С Сапотницкий*

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ, извлеченне металлов из сырья с использованием хим. р-ций в водных р-рах. Сырьем м б. руды, рудные или хим. концентраты (продукты мех. обогащения или хим. переработки руд), отходы др. пронзводств или самих гидрометаллургич. процессов.

Гидрометаллургич. методы пригодны для извлечения металлов из сырья с низкими концентрацнями металла и не поддающегося переработке традиц. методами, поэтому роль этих методов в условиях происходящего обеднения и ухудшения кач-ва рудного сырья постоянно возрастает. К достоинствам Г. относится также возможность разделения близких по св-вам металлов (Zr и Hf, Nb и Ta, смесей РЗЭ и др.), упрощение переработки по сравненню с пирометаллургией. Применение гидрометаллургич методов во мн. случаях существенно снижает загрязнение окружающей среды вредными отходами Так, все большее значение прнобретает прямая переработка сульфидных концентратов Cu, Ni, Zn, Pb и др. металлов без их обжига (обжиг приводит к выделенню SO_2, к-рый при выбросе в атмосферу загрязняет окружающую среду, а при улавливании приводит к заметному удорожанию переработки).

Собственно гидрометаллургнч. процессам обычно предшествует мех. передел включающий операции дробления, измельчення, классификации, мех. обогащения – флотации, гравитац. обогащения, отсадки, разделения в тяжелых суспензиях (см. *Обогащение полезных ископаемых*), а для некрых руд – радиометрич. обогащение и др Задача этого передела – удаленне как можно большей массы минералов пустой породы.

Г. включает также три след. основных передела· переведенне ценных металлов в р-р, переработку р-ров и выделение из очищенных р-ров металлов или нерастворимых соединений. Вначале из сырья селективно извлекают в р-р ценные металлы (см *Выщелачивание*) Для очистки и концентрнрования р-ров применяют жидкостную экстракцию и ионообменную сорбцию, реже – мембранные методы, ионную флотацию и др Ионообменная сорбция служит, как правило, для концентрирования относнтельно малоконцентриров. р-ров, к-рые могут содержать взвешенные частицы твердых в-в. Емкость экстрагентов (макс концентрацня в них нзвлекаемого металла) значительно выше емкости сорбентов, поэтому экстракцию применяют при переработке любых по концентрации р-ров, но из-за сильного захвата экстрагентов твердыми частицами – при отсутствни в этих р-рах взвешенных твердых частиц. Более высокой емкостью обладают импрегнированные сорбенты – пористые в-ва, содержащие орг р-ритель, а также твердые экстрагенты (твэксы) – орг. р-рители в полимерной матрице. Импрегнированные сорбенты и твэксы могут применяться для переработки концентрированных содержащих взвешенные твердые в-ва р-ров. Для концентрирования и очистки р-ров используют также осаждение, соосаждение, а для разделения близких по св-вам р-ров (напр., гексафторцирконата и гексафторогафната калия) – дробную кристаллизацию, т.е. проведение цнклов частичного осаждения и растворения.

Для выделения металлов нз р-ров применяют восстановленне (напр., водородом) при обычном давлении или в автоклаве, цементацию с использованием более активных металлов и электролитич. восстановление. Металлы, к-рые не могут быть выделены из водных р-ров (напр., Al, Mo, W, U), осаждают в виде оксидов, гидроксидов, фторидов хлоридов, комплексных фторидов и др. Далее эти соединения восстанавливают до металлов разл. методами, включая пирометаллургич. (см. *Металлотермия*) и электрохнмич.

В гидрометаллургнч. технол. схемах используют также такие мех процессы, как декантация, фнльтрация, гидроциклонированне и центрифугирование. Для интенсификации разделения жидкой и твердой фаз применяют синтетич. флокулянты. Г. часто связана также с прнменением термич. процессов: сушки, прокаливания осадков, обжига концентратов и др. Все более широкое применение находят совмещенные операцнн, напр. измельчення и выщелачивання, выщелачнвания и ионообменной сорбцнн.

Гндрометаллургич. операции могут сочетаться также с процессами газовой металлургин, напр. получением хлоридов или фторидов. Так, образовавшиеся при переработке рудных концентратов хлориды Zr и Hf могут растворяться в воде и перерабатываться далее гидрометаллургич. методами. Полученные по обычной гидрометаллургнч. технологин соединения W м. б. превращены в WF_6, используемый далее для получения металла.

Один из недостатков Г.– относительно большой расход воды на единицу продукцин. Напр., на 1 т урановой руды только прн получении хим. концентрата образуется 0,3–5,0 т сбросных р-ров. Важное значение в преодолении этого недостатка имеют разработка и внедрение процессов водооборота и в конечном итоге переход на полностью бессточную технол. схему.

Г. применяют для получения цветных (Al, Cu, Ni, Co, Zn и др), редких (Be, РЗЭ, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W и др), прнр. радиоактивных (U, Th), нскусств. радиоактивных (Np, Pu и др), благородных (Ag, Au, Pt и платнновые металлы) металлов.

Бногидрометаллургия основана на применении автотрофных бактерий (гл. обр. тноновых) для выщелачнвания U, Cu и др металлов из сульфидных минералов или в присут. сульфидных минералов, а также для удаления примесей сульфидных минералов (пирита, арсенопирита и др.) нз серебряных и золотых руд или нз каменного угля и др. матерналов.

Лит. Плаксин И Н, Юхтанов Д М, Гидрометаллургия, М, 1949; Хабаши Ф, Основы прикладной металлургин, пер с англ, т 2, М., 1975, Зеликман А Н, Вольдеман Г М, Белявская Л В, Теория гидрометаллургических процессов, М., 1983, Гидрометаллургия, пер с англ, М, 1978, Гндрометаллургия Автоклавное выщелачивание, сорбция, экстракция, М, 1976, Снуриков А П, Гидрометаллургня цинка, М, 1981

Г А Ягодин, В А Михайлов

ГИДРОМЕХАНИ́ЧЕСКИЕ ПРОЦЕ́ССЫ химической технологии, подразделяют на процессы, протекающие с образованием неоднородных систем (*диспергирование, перемешивание, псевдоожижение*, пенообразование), с разделением этих систем (*классификация гидравлическая, осаждение*, фильтрование, *центрифугирование* и др.), с перемещением потоков в трубопроводах или аппаратах (см. *Компрессорные машины, Насосы*).

По условиям движения потоков различают след. задачи гидродинамики: 1) внутреннюю – движение жидкостей и газов в трубопроводах и аппаратах, в т. ч. в змеевиках, рубашках, трубном и межтрубном пространстве теплообменников, ректификационных, экстракционных и абсорбционных колоннах, выпарных и сушильных установках, печах; 2) внешнюю – движение частиц в газообразных и жидких средах, включая осаждение пыли под действием силы тяжести в пылеосадительных камерах или центробежной и инерц. сил в циклонах; разделение суспензий и эмульсий в отстойниках, гидроциклонах, осадительных центрифугах и сепараторах; *пневмо- и гидротранспорт*; *барботирование* и перемешивание твердых частиц с жидкостями; диспергирование жидкостей при распыливании в газовых и паровых средах (см. *Газов очистка, Циклоны*); 3) смешанную – движение жидкостей и газов через пористые слои кусковых или зернистых материалов (см. *Фильтрование*). В последнем случае в зависимости от высоты слоя материала H различают процессы: а) при $H = \text{const}$ – движение газа в абсорберах, регенеративных теплообменниках, реакторах с неподвижным слоем катализатора (см. *Реакторы химические*), адсорберах, сушилках и печах; промывка осадков на фильтрах и др.; б) при $H \neq \text{const}$ – фильтрование на пром. фильтрах и центрифугах.

Осн. законы, к-рым подчиняется движение жидкостей, газов и их смесей в трубах, каналах и аппаратах: сохранения массы, энергии, кол-ва движения (импульса). Движение жидкости (газа) описывается системой дифференц. ур-ний, включающей ур-ния движения Навье – Стокса и ур-ние неразрывности (сплошности) потока. Интегрирование этого ур-ния приводит к ур-нию постоянства расхода: $V = f_1w_1 = f_2w_2 = f_3w_3$ (f_1, f_2, f_3 – площади поперечных сечений трубопровода, м^2; w_1, w_2, w_3 – средние скорости потока, м/с). Распределение скоростей по сечению канала зависит от режима движения потока. При ламинарном режиме (наблюдается при умеренных скоростях или в трубах малого диаметра) устанавливается параболич. профиль скоростей ($w_{ср} = 0{,}5w_{макс}$), при турбулентном режиме (наблюдается при больших скоростях и сопровождается хаотич. пульсационными движениями масс жидкости) $w_{ср} = 0{,}817w_{макс}$. Сопротивление движению описывается ур-нием Дарси – Вейсбаха: $\Delta p = \lambda(L/d)(\rho w^2/2)$, где Δp – потеря давления на преодоление трения при движении потока в круглой цилиндрич. трубе, L – длина трубы, d – ее диаметр, ρ – плотность жидкости, λ – коэф. сопротивления, определяемый режимом потока и шероховатостью стенок трубы. Для ламинарного режима $\lambda = 64/\mathrm{Re}$, где $\mathrm{Re} = w_{ср}d\rho/\mu$ – число Рейнольдса, μ – динамич. вязкость; для турбулентного режима $\lambda = A\mathrm{Re}^{-n}$, где A и n – постоянные (для гидравлически гладких труб $A = 0{,}316$, $n = 0{,}25$ в пределах Re от $4 \cdot 10^3$ до 10^5).

Профили скоростей обусловлены формой сечения потока. Ур-ние движения интегрируют для разл. случаев, имеющих практич. применение (движение жидкости в узких каналах, кольцевом зазоре, пленке и др.). Для описания реальных процессов используют обобщенные ур-ния гидродинамики, приведенные к безразмерному виду с помощью *подобия теорий*, а также типовые гидродинамич. модели (в зависимости от структуры потоков в аппаратах, в к-рых осуществляется процесс). Модель полного вытеснения характеризуется поршневым движением потоков при отсутствии продольного перемешивания (напр., в трубчатых аппаратах с $L/d > 20$ при больших скоростях). Модель полного перемешивания отличается равномерным распределением частиц потока во всем объеме (напр., в реакторах с интенсивно работающей мешалкой). Промежут. модели (диффузионные, ячеечные) характеризуются частичным перемешиванием в продольном и радиальном направлениях.

Движение твердых частиц в жидкости или газе (внеш. задача) описывается с помощью упрощенных ур-ний Навье – Стокса (ползущее течение при $\mathrm{Re} < 1$, течение в пограничном слое при больших числах Re). Закон сопротивления выражается зависимостью $\xi = f(\mathrm{Re})$, где ξ – коэф. сопротивления. Для шарообразных частиц при $\mathrm{Re} < 1$ величина $\xi = 24/\mathrm{Re}$; при развитой турбулентности $\xi \approx 0{,}44$. Скорость своб. осаждения под действием силы тяжести по закону Стокса для одиночной шарообразной частицы $w_{oc} = d^2(\rho_т - \rho)g/18\mu$ (*при* $dw/d\tau = 0$ *в области* $10^{-4} < \mathrm{Re}_{oc} < 2$). Для приближенного учета взаимного влияния частиц при стесненном осаждении суспензии в ф-лу Стокса вводится поправка, зависящая от объемной доли жидкости в суспензии. При расчете отстойников для сгущения суспензии различают режимы свободного и стесненного осаждения. При действии центробежной силы осаждение твердой фазы из жидкости или газа характеризуется центробежным числом Фруда – Fr (т. наз. фактором разделения) – отношением центробежной силы $G_ц$ к силе тяжести $G_т$: $\mathrm{Fr}_ц = G_ц/G_т = w^2/rg$, где r – радиус аппарата, $g = 9{,}81$ м/с^2. Для разделения суспензий в центробежном поле применяют гидроциклоны и осадительные центрифуги, а для разделения пылегазовых систем – циклоны. Эффективность работы последних характеризуется величиной $\eta = (c_1 - c_2)/c_1$, где c_1 и c_2 – концентрации пыли в газе на входе в аппарат и выходе из него.

Для описания процессов, составляющих смешанную задачу гидродинамики, используются упрощенные ур-ния Навье – Стокса с соответствующими граничными условиями. Закон сопротивления для неподвижного слоя зернистых материалов аналогичен ур-нию Дарси – Вейсбаха при замене d на $d_э$ – эквивалентный диаметр межзерновых каналов.

Г. п. разделения суспензий и аэрозолей (запыленных газов) фильтрованием (пропусканием через пористые перегородки, задерживающие дисперсную фазу) рассматривают отдельно. Теория фильтрования основана на эмпирич. законе Дарси.

Перспективы развития Г. п. определяются совр. достижениями теоретич. и прикладной гидроаэродинамики и широким использованием методов моделирования и вычислит. техники.

Лит. Романков П Г, Курочкина М И, Гидромеханические процессы химической технологии, 3 изд, Л, 1982 *П Г Романков М И Курочкина*

ГИДРООБЕССЕ́РИВАНИЕ, осуществляется действием водорода в присут. катализатора, гл. обр. на высокосернистые тяжелые нефтяные фракции (пределы выкипания 540–580 °С) и остаточные продукты дистилляции нефти (мазут, гудрон, деасфальтизаты). Цель Г. – подготовка сырья для каталитич. крекинга и гидрокрекинга, а также сырья для произ-ва малосернистых электродного кокса и котельного топлива. Осн. р-ции, происходящие при Г.: частичный гидрогенолиз связей углерод – гетероатом в серо-, азот- и кислородсодержащих соед. с одноврем. образованием легко удаляемых H_2S, NH_3 и водяных паров; гидрирование полициклич. ароматич. и непредельных углеводородов. При Г. разрушаются также смолисто-асфальтеновые и металлоорг. соед. (см. *Деметаллизация*), что приводит к дезактивации катализатора в результате отложения на нем кокса и металлов.

При содержании в сырье до 5% (по массе) смолисто-асфальтеновых в-в и до 200 г/т металлов (в составе металлоорг. соед.) процесс проводят в стационарном слое катализатора. При наличии в сырье св. 5% смолисто-асфальтеновых в-в и 200–300 г/т металлов применяют движущийся катализатор или его кипящий слой.

Принципиальная технол. схема Г.: нагревание в трубчатых печах сырья и водородсодержащего газа; смешение их и переработка в реакторе деметаллизации; собственно

Г. в осн. реакторе (реакторов м. б. несколько); охлажденне полученного гидрогенизата; отделение его от водородсодержащего и углеводородных газов соотв. в сепараторах высокого н низкого давленя с послед. ректнфнкацией на целевые продукты; очистка газов от H_2S, NH_3 и H_2O.

Г. проводят при 360–430 °С, 10–20 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,3–1,5 $ч^{-1}$, соотношении водородсодержащий газ : сырье, равном (600–1000) : 1. Содержание водорода в газе не меиее 80% по объему, расход водорода 100–200 $м^3$ на 1 моль сырья. Катализаторы деметаллизации обычно алюмокобальтмолнбденовый нли алюмоникельмолнбденовый, содержащий 2–15% оксидов или сульфидов Mo, Ni, Co, иосители широкопористые на основе бокситов или α-Al_2O_3. Для Г. применяют те же катализаторы, промотированные 10–20% указанных оксидов или сульфидов, иосители узкопористые на основе Al_2O_3. Выход жидких продуктов обычно достигает 92–94% (остальиое – углеводородные газы, бензин, H_2S, NH_3, пары воды).

Г. в движущемся слое катализатора осуществляют в т. наз. бункер-реакторе, оборудованном загрузочными и разгрузочными емкостями с переключающимися задвижками. Катализатор (как правило, деметаллнзации) движется в ннж. часть аппарата и контактирует с восходящим потоком частичио очищенного сырья. Из бункер-реактора гидрогенизат иаправляют в реактор (или реакторы) со стационарным слоем катализатора.

При Г. в кнпящем слое катализатор поддерживается во взвешенном состояиии с помощью восходящих потоков водородсодержащего газа н жидкости (свежее сырье и циркулирующий гидрогенизат), причем все три фазы равномерно распределены в реакц. объеме. Благодаря этому, а также непрерывному вводу свежего и удалению отработанного катализатора поддерживается его активность, исключаются гидравлич. сопротивление в слое и периодич. остановки реактора для перегрузки катализатора, обеспечиваются постоянные выходы н кач-во целевых продуктов.

В результате Г. в продуктах м. б. снижено содержание (% по массе): серы с 2,5–3,0 до 0,1–0,2, азота с 0,4–0,6 до 0,05–0,1, смолисто-асфальтеновых в-в с 5–10 до 1–2; металлов (V + Ni) с 200–300 до 5–15 г/т.

Лит.: Суханов В. П., Каталитические процессы в нефтепереработке, 3 изд., М., 1979; Гидропереработка остаточных видов сырья, М., 1984; Эрих В. Н., Расина М. Г., Рудии М. Г., Химия и технология нефти и газа, 3 изд., Л., 1985.

Ю. К. Вайль.

ГИДРООЧИСТКА, осуществляется действием водорода на прямогонные нефтяные фракции и вторичные продукты их термокаталитич. переработкн в прнсут. катализатора. Применяется с целью получения малосернистых бензинов, реактивных, дизельных и печных топлив, а также подготовки сырья для каталитич. крекинга и риформинга, гидрокрекинга и др. Основные р-ции, происходящие прн Г.: гидрогенолиз связей углерод–гетероатом с практнчески полным превращ. серо-, азот- и кислородсодержащих орг. соед. в предельные углеводороды с одноврем. образованием легко удаляемых H_2S, NH_3 и водяных паров; гидрированне непредельных углеводородов. Прн Г. происходит также разрушение металлоорг. соединенй.

Г. проводят при 250–415 °С, 1–10 МПа, объемной скорости подачи сырья 1–15 $ч^{-1}$, соотношенин водородсодержащий газ : сырье, равном (50–1000) : 1. Катализаторы обычно алюмокобальтмолнбденовый (9–15% MoO_3, 2–4% CoO) или алюмоникельмолибденовый (до 12% NiO, до 4% CoO), носитель – Al_2O_3, иногда с добавками цеолитов, алюмосиликатов н др. Содержанне водорода в водородсодержащем газе до 90% по объему, расход водорода 0,1–1,0% от массы сырья. Выход жндких продуктов обычно достигает 96–99%, суммарный выход углеводородных газов, бензина, H_2S, NH_3 и паров H_2O – 1–4%.

Принципиальная технол. схема Г.: смешение сырья с водородсодержащим газом н предварит. подогрев смеси в теплообменнике; нагрев смесн в трубчатой печи; собственно Г. в одно- илн многосекционном реакторе – стальном цилиндрич. аппарате (поскольку процесс экзотермичный, в разл. зоны реактора вводят холодный водородсодержащий газ); охлаждение полученного гидрогенизата; отделение его от водородсодержащего, а затем от углеводородных газов соотв. в сепараторах высокого и низкого давления с послед. ректификацией на целевые продукты; очистка газов от H_2S, NH_3 н водяных паров.

В зависимости от назначения процесса и состава сырья схемы установок Г. могут несколько различаться. Так, для облагораживания бензинов, содержащих значнт. кол-во непредельных углеводородов, применяют т. наз. селективную Г., при к-рой в сравнительно мягких условнях (250–325 °С) гидрированию подвергаются гл. обр. диены. Для удаления из дистиллятов одновременно больших кол-в сернистых, азотистых н непредельных соед. используют двухступенчатую Г.: на первой ступени при 250–325 °С гидрируются наиб. реакционноспособные диены, на второй при 320–425 °С – остальные примеси. Для переработкн высокосернистых тяжелых нефтяных фракций, содержащих повыш. кол-ва металлоорг. и коксообразующих в-в, применяют Г. с предварнт. подготовкой сырья в присут. катализаторов (см. *Гидрообессеривание*).

В результате Г. может быть снижено содержание (% по массе): серы в бензинах – с 0,03–0,6 до 10^{-5}, в дизельных топливах с 0,6–2,5 до 0,01–0,2, в вакуумных газойлях с 1,5–3,5 до 0,15–0,4; азота в бензинах с 0,01–0,03 до 10^{-4}, в вакуумных газойлях с 0,05–0,2 до 0,02–0,15; непредельных углеводородов в бензинах с 3–120 до 0,2–0,5, в дизельных топливах с 3–100 до 0,5–6,0; металлов (Ni + V) в вакуумных газойлях с $5\cdot10^{-5}$–$3\cdot10^{-4}$ до $2\cdot10^{-5}$–$5\cdot10^{-5}$. Кроме того, в нефтяных фракциях уменьшается содержание смолистых в-в, улучшаются их запах и цвет, повышается устойчивость к окислению.

Лит.: Орочко Д. И., Сулимов А. Д., Осипов Л. Н., Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке, М., 1971; Суханов В. П., Каталитические процессы в нефтепереработке, 3 изд., М., 1979.

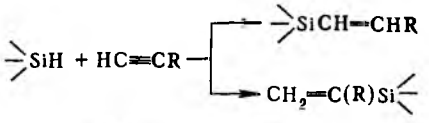
И. Т. Козлов.

ГИДРОПЕРОКСИДЫ ОРГАНИЧЕСКИЕ, см. *Пероксидные соединения органические.*

ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ, прнсоединение мономеров или полимеров, содержащих связь Si—H, к непредельным соединениям. В р-ции используют гл. обр. гидросиланы (гидридсиланы) H_nSiX_{4-n}, где X = Cl, CH_3, OC_2H_5 и др., n = 1–3, и гидроорганосилоксаны (гидрндорганосилоксаны) $[—RHSiO—(—R'_2SiO—)_n—]_x$, где R и R' – CH_3, C_2H_5 и др., $n \geqslant 0$. Наиб. широко исследовано Г. соединений с кратными углерод-углеродными связями.

Т-ра термич. Г. обычно превышает 250 °С. Температурный интервал р-ции, нниципруемой переходными металлами или нх соед. (напр., Pt на угле или Al_2O_3, р-р H_2PtCl_6 в изопропаноле – т. наз. катализатор Спайера), пероксидами, аминами, УФ- или γ-излучением н др., лежит в пределах от –15 до 300 °С. Катализаторы р-ции специфичны. Напр., в Г. низших олефннов или ацетилена алкилдихлорсиланами высокоэффективен кат. Спайера (р-ция идет при комиатной т-ре практически с количеств. выходом), а для Г. акрилонитрила – система, содержащая амины и солн Cu.

При термич. Г., а также прн инициронании этой р-ции пероксидами или действием нзлучення преобладает гомолитич. разрыв связн Si—H. Платиновые н подобные им катализаторы, по-виднмому, образуют с реагирующими соед. промежут. комплексы ионного типа. Г. по углерод-углеродным связям может прнводить к образованию изомеров, напр.:



При Г. по связям C=O, C=N, C≡N, N=O и др. силильная группа прнсоединяется к более электроотрицат. атому, напр.: $\equiv SiH + O{=}CHR \rightarrow \equiv SiOCH_2R$.

Побочные р-цин прн Г.: изомеризация, гидрнрование и теломеризация олефина, диспропорционирование гидросилилирующего агента, расщепление связи C—O, силилирование по группе N—H и др.

Г. применяют для получения карбофункциональных кремнийорг. мономеров, напр.:

$$CH_3Cl_2SiH + CH_2{=}CHR \rightarrow CH_3Cl_2SiC_2H_4R$$

$$R = CF_3,\ CN,\ CH_2Cl \text{ и др.}$$

$$(C_2H_5O)_3SiH + CH_2{=}CHCH_2NH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow (C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NH_2$$

Полиприсоединение, в к-ром участвуют ди- или полифункциональные соед. с группами Si—H и ненасыщ. связями,—способ синтеза (обычно при 20–160 °С в присут. кат. Спайера) кремнийорг. полимеров, а также вулканизации (отверждения) кремнийорг. герметиков и компаундов.

Лит.: Лукевиц Э. Я., Воронков М. Г., Гидросилилирование, гидрогермилирование и гидростаннилирование, Рига, 1964, с. 5–73, 87–99, 101–319, 320–45; Лукевиц Э. Я., «Успехи химии», 1977, т. 46, в. 3, с. 507–29; Андрианов К. А., Соучек И., Хананашвили Л. М., «Успехи химии», 1979, т. 48, в. 7, с. 1233–55.

Е. А. Чернышев, А. С. Шапатин.

ГИДРОСФЕ́РА (от греч. hýdōr – вода и sphâira – шар), водная оболочка Земли, расположенная между атмосферой и твердой земной корой – литосферой. В более широком смысле в Г. входят (в скобках указан объем в 10^6 км^3), кроме Мирового океана с окраинными и внутриконтинентальными морями (1370), поверхностных вод суши (0,5), также льды и снега полярных и горных областей (35,3), атм. воды (0,013), подземные воды (1300) и воды, содержащиеся в живых организмах (0,00005). Все воды Г. можно рассматривать как р-ры солей разл. концентрации.

Воды Мирового океана занимают 70,8% земной пов-сти. Средняя глубина его 3,8 км, средняя т-ра вод 3,8 °С. На долю Мирового океана приходится ок. 90% всех вод Г., поэтому хим. состав последней близок к составу вод океана, в к-рых преобладают O (85,7%), H (10,8%), Cl (1,93%) и Na (1,03%). Больше всего в Мировом океане (и в Г.) содержится ионов Cl^-, SO_4^{2-}, Na^+, Mg^{2+}, несколько меньше – Br^-, Ca^{2+}, K^+. Средняя концентрация солей 35 г/л. В океанич. водах присутствуют все известные хим. элементы, но концентрация большинства из них низкая. В то же время общее кол-во элементов в океанич. водах огромно, напр. Au содержится $6 \cdot 10^6$ т, Ag – $5 \cdot 10^9$ т, U – $5 \cdot 10^8$ т. Из морской воды добывают NaCl, Mg, Br. Запатентованы способы извлечения Au и Ag.

Поверхностные воды составляют 0,03% от общего объема Г. Это осн. источник водоснабжения и орошения. В речных руслах содержится всего 1,2 тыс. км^3, но годовой сток всех рек Земли достигает 41,8 тыс. км^3. В озерах содержится ок. 280 тыс. км^3 воды. Хим. состав и концентрация солей в этих водах определяется климатич. зоной.

Большой объем Г. составляют льды и снега полярных областей. В Антарктиде ок. 14 млн. км^2 покрыто льдами. Общий объем льда, по данным разных исследователей, составляет от 22 до 35,3 млн. км^3.

Атм. воды находятся гл. обр. в виде пара. Общее кол-во осадков, ежегодно выпадающих на пов-сть Земли, составляет 520 тыс. км^3, т. е. за год смена всей влаги в атмосфере происходит 40 раз. Содержание солей в атм. водах обычно не превышает 50 мг/л.

Подземные воды наиб. разнообразны по фазовому состоянию и физ.-хим. св-вам. Концентрация солей в них может изменяться от 0,05 до 400 г/кг. Общее кол-во подземных вод, по оценке В. И. Вернадского, 1300 млн. км^3, по расчетам А. П. Виноградова,—в 10 раз больше.

Под влиянием солнечной радиации все воды Г. находятся в непрерывном круговороте, в процессе к-рого осуществляется тесная связь прир. вод с атмосферой, литосферой и живым в-вом планеты.

Лит.: Львович М. И., Мировые водные ресурсы и их будущее, М., 1974; Войткевич Г. В., Закруткин В. В., Основы геохимии, М., 1976; Дерпгольц В. Ф., Мир воды, Л., 1979.

Ю. Ю. Бугельский.

ГИДРОТЕРМА́ЛЬНЫЕ ПРОЦЕ́ССЫ (от греч. hýdōr – вода и thérmē – тепло), получение кристаллич. неорг. в-в (гидротермальный синтез), перекристаллизация или выращивание монокристаллов в условиях, моделирующих физ.-хим. процессы образования минералов в земных недрах. Основаны на способности воды и водных р-ров растворять при высоких т-ре (до 500 °С) и давлении (10–80 МПа, иногда до 300 МПа) в-ва, практически нерастворимые в обычных условиях,—нек-рые оксиды, силикаты, сульфиды и др.

Существуют два технол. способа гидротермального синтеза. По первому исходные реагенты растворяются, взаимод. между собой и образуют новые соед. в одной емкости. Если при растворении реагенты не взаимодействуют, применяют второй способ – р-ры каждого из реагентов готовят в отдельных аппаратах, а собственно синтез происходит при смешении этих р-ров; при этом часто достигается 100%-ное превращ. исходных компонентов в конечный кристаллич. продукт. Гидротермальными методами в промсти получают большое число соед., напр. SiO_2, $NaNdSi_6O_{14}$, $CaSiO_3$, GeO_2, $KNaP_4O_{12}$, NdP_5O_{14}, HgS, ZnS, PbS.

Выращивание монокристаллов осуществляют в автоклавах, в ниж. части к-рых в спец. «корзинах» размещают кристаллич. в-ва (шихту), в верхней – рамку с затравкой, на к-рой происходит рост кристаллов. Для регулирования потоков над шихтой устанавливают перегородку с рассчитанной площадью отверстий. Р-рителями могут служить водные р-ры NaOH, NH_4F, H_3PO_4 и др. (см. табл.). Ниж. часть автоклава нагревается больше, чем верхняя; при этом в зоне перегородки наблюдается резкий скачок в распределении т-ры внутри аппарата. Более нагретый и, следовательно, более концентриров. р-р поднимается вверх, где вследствие охлаждения он становится пересыщенным и из него выделяются в-ва, к-рые оседают на затравку. Охлажденный р-р возвращается в ниж. зону, где он снова нагревается, насыщается и цикл повторяется. Непрерывность процесса обеспечивает рост крупных монокристаллов, напр. кварца массой до 50 кг с высокой оптич. однородностью. Условия получения ряда монокристаллов приведены в таблице.

УСЛОВИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ НЕКОТОРЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Соединение	Т-ра, °С	Давление, МПа	Компонент, входящий в р-ритель
SiO_2	300–450	40–250	Na_2CO_3 или NH_4F
ZnO	300–350	60–80	NaOH
$AlPO_4$	300–350	20–30	H_3PO_4
Содалит	300–350	40–60	NaOH
Al_2O_3	400–500	68–70	NaOH

Перекристаллизация в гидротермальных условиях позволяет проводить эффективную очистку неорг. соед. даже за один цикл.

Лит.: Смирнов В. И., Гидротермальные месторождения, в кн. «Геология полезных ископаемых», 4 изд., М., 1982, с. 216–346; Синтез минералов. В 2-х т., т. 1, М., 1987.

Г. М. Сафронов.

ГИДРОТИ́ПИЯ, см. *Фотография цветная.*

ГИДРОТРО́ПЫ (от греч. hýdōr – вода и trópos – поворот) (всаливающие в-ва), соединения, способные увеличивать р-римость орг. соед. в воде. Это происходит в результате изменения структуры воды под действием Г., а также образования р-римых аддуктов при взаимод. Г. с в-вом.

Г.—низкомолекулярные орг. соед., обладающие дифильными св-вами (см. *Лиофильность и лиофобность*). К ним относятся гл. обр. спирты, гликоли, амины, салицилаты щелочных металлов, соли сульфокислот общей ф-лы $RC_6H_4SO_3M$, где R – алкил C_1–C_3, M – K, Na, NH_4.

Наиб. важные из них: толуолсульфонаты Na, K, NH_4, ксилолсульфонаты, этилбензолсульфонаты и кумолсульфонаты щелочных металлов. Осн. способ получения таких Г.—сульфирование алкилбензолов. Г. производятся в двух товарных формах – порошки, содержащие 93–96% осн. в-ва, и их 30–60%-ные водные р-ры.

Введение в моющие препараты Г. в кол-ве от 1 до 20% по массе снижает вязкость р-ров, уменьшает гигроскопичность и слеживаемость порошков, т-ру помутнения жидких моющих ср-в, повышает р-римость ПАВ. Применение Г. позволяет увеличить производительность устройств для

расфасовки порошков, облегчить транспортировку по трубопроводам пастообразных моющих ср-в, увеличить срок хранения моющих композиций; Г. применяют также для отделения непрореагировавших парафинов в произ-ве ПАВ (см. *Алкилбензолсульфонаты*), при экстракции пентозана и лигнина в пронз-ве бумаги.

Впервые действие Г. описано К. Нойбергом в 1916.

Лит.: Сергеева В. Ф., «Успехи химии», 1965, т. 34, № 4, с. 717–33; Neuberg C., «Biochemische Zeitschrift», 1916, Bd 76, S. 107–76; Gasber W., «Seifen-Ole-Fette-Wachse», 1978, Jg. 104, № 11, S. 311–16.

С. И. Молодчиков, Е. В. Малина.

ГИДРОФИ́ЛЬНО-ЛИПОФИ́ЛЬНЫЙ БАЛА́НС, см. *Поверхностно-активные вещества.*

ГИДРОФИ́ЛЬНОСТЬ, см. *Лиофильность и лиофобность.*

ГИДРОФО́БНОЕ ВЗАИМОДЕ́ЙСТВИЕ (от греч. hýdōr – вода и phóbos – боязнь, страх), сильное притяжение в воде между неполярными частицами (молекулами, остатками сложных молекул, частицами дисперсной фазы и т. п.). Причина Г. в. – большая энергия водородной связи между молекулами воды, превосходящая энергию их взаимод. с неполярными частицами. Термодинамич. невыгодность контакта воды с неполярными в-вами (рассматриваемая как гидрофобность) и предопределяет сильное притяжение их молекул друг к другу.

Г. в. между неполярными атомными группами (углеводородными, галогенуглеродными и т. п.), входящими в состав большинства орг. молекул, определяет особые св-ва их водных р-ров, в т. ч. способность к мицеллообразованию и солюбилизацию (резкое повышение р-римости неполярных в-в типа масел в мицеллярных р-рах). Взаимод. между неполярными группами, входящими в состав полимерных молекул, оказывает решающее влияние на их конформационное состояние в воде. В частности, устойчивость нативной конформации белковых молекул обусловлена определенной последовательностью расположения гидрофобных аминокислотных остатков в полипептидной цепочке. Г. в. обеспечивает специфич. взаимод. ферментов с субстратами, самосборку и разл. аспекты функционирования биомембран и др. надмолекулярных структур. Г. в. – движущая сила адсорбции ПАВ из водных р-ров на границе с воздухом и неполярными жидкими и твердыми фазами («маслами», гидрофобными минералами типа угля, серы, полимерами типа полиэтилена, полистирола, фторопластов и др.). С Г. в. связана неустойчивость водных пленок между неполярными фазами, коагуляция и структурообразование в водных дисперсиях гидрофобных частиц (суспензиях, латексах, флотационных пульпах и др.).

Экспериментальные исследования Г. в. основываются на изучении р-римости инертных газов, углеводородов и др. неполярных в-в в воде, разнообразных термодинамич. и кинетич. св-в водных р-ров орг. соед., снл взаимод. между макроскопич. неполярными пов-стями. Они тесно связаны с изучением структуры воды с применением разл. спектроскопич. методик (оптич. спектроскопии, диэлькометрии, ЯМР, рассеяния нейтронов и др.).

В теоретич. аспекте Г. в. рассматривают в рамках общей проблемы влияния среды на *межмолекулярные взаимодействия.* Внедрение неполярной молекулы в воду невозможно без нарушения образуемой молекулами воды пространственной сетки прочных водородных связей. Для такого внедрения требуется значит. затрата работы, т. е. повышается своб. энергия системы (изохорно-изотермич. потенциал, или энергия Гельмгольца). В результате неполярные молекулы в воде начинают притягиваться, поскольку при их сближении термодинамически невыгодный контакт с водой в той или иной степени устраняется и своб. энергия системы понижается. Вызываемые присутствием неполярной молекулы искажения в структуре воды могут передаваться на значит. расстояния по цепочкам водородных связей и обусловливать дальнодействие сил Г. в. Эти искажения носят упорядоченный характер и сопровождаются уменьшением энтропии системы; энтропийная природа Г. в. и проявляется в его усилении при повышении т-ры.

Поскольку эффективный потенциал взаимод. молекул в жидкой среде (т. наз. потенциал средней силы) представляет собой суммарный результат взаимод. большого числа молекул, точное определение его параметров является сложной теоретич. задачей, решаемой в рамках разл. моделей жидкого состояния (см. *Жидкость*). Энергия Г. в. неполярных молекул в воде, отвечающая глубине потенциальной ямы, т. е. эффективная энергия межмол. связи, может превосходить энергию *дисперсионного взаимодействия* этих же молекул в отсутствие среды (в вакууме). В отличие от потенциала взаимод. молекул в отсутствие среды потенциал Г. в. имеет осциллирующий характер (наблюдается чередование минимумов и максимумов с периодом порядка диаметра молекул среды).

Взаимод. между неполярными частицами, аналогичные по своей природе Г. в., имеют место не только в воде, но и в др. жидкостях с высокой когезионной энергией (высоким поверхностным натяжением), напр. в формамиде и глицерине. Это позволяет говорить о более общем явлении – *лиофобном взаимодействии.* Лиофобное взаимод. в принципе может осуществляться и между полярными в-вами. Так, адгезия гидрофильных стеклянных частиц усиливается при погружении в ртуть и сопровождается образованием вакуумной полости в контакте между частицами вследствие несмачивания гидрофильных поверхностей ртутью.

Лит.: Пчелин В. А., Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах, М., 1976; Коагуляционные контакты в дисперсных системах, М., 1982.

В. В. Яминский.

ГИДРОФО́БНОСТЬ, см. *Лиофильность и лиофобность.*

ГИДРОФОРМИЛИ́РОВАНИЕ (оксосинтез), синтез альдегидов взаимод. ненасыщенных соед. с CO и H_2 в присут. катализатора:

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow RCH_2CH_2CHO + RCH(CHO)CH_3$$

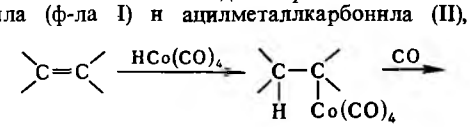
В кач-ве р-рителей обычно используют алифатич., циклоалифатич. и ароматич. углеводороды, а также простые эфиры. Катализаторами служат карбонилы нек-рых металлов VIII гр. периодич. системы (гл. обр. Co и Rh), активность к-рых растет в ряду: Fe < Os < Ru < Ir < Co < Rh. Кобальт можно использовать также в виде металла, гидроксида или соли орг. или неорг. к-ты. В реакц. среде карбонилы металлов образуют гидридокарбонилы (напр., $[HCo(CO)_4]$), непосредственно участвующие в р-ции.

В зависимости от природы реагентов и катализаторов оптимальные т-ра и давление колеблются в пределах соотв. 100–180 °C и 2–30 МПа. С повышением парциального давления CO скорость р-ции проходит через максимум. Так, при Г. пропилена в присутствии $Co_2(CO)_8$ оптим. т-ра 130 °C, давление 30 МПа, в присутствии $Rh_2(CO)_9$ – 100 °C и 2 МПа. В первом случае отношение выхода масляного альдегида к выходу изомасляного составляет 3–4, во втором – 8–16.

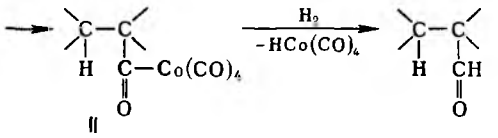
Использование при Г. добавок триалкил(арил)фосфинов или триалкил(арил)фосфитов позволяет снизить давление и увеличить выход неразветвленных альдегидов. При этом в р-ции генерируются карбонилфосфиновые комплексные катализаторы, напр. $[HCo(CO)_3PR_3]$, $[HRh(CO)_2(PAr_3)_2]$, к-рые термостабильнее и обладают более низкой кислотностью, чем гидридокарбонилы металлов.

В случае Г. диенов на кобальтовых кат. гидрируется одна двойная связь и образуется моноальдегид, при использовании родиевых кат. образуется диальдегид.

Механизм Г. включает стадии образования алкилметаллкарбонила (ф-ла I) и ацилметаллкарбонила (II), напр.:

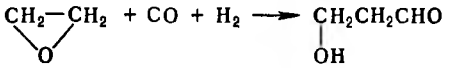


I



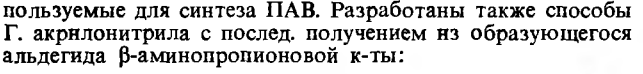
Побочные р-ции – восстановление альдегидов до спиртов, образование ацеталей и кетонов, полимеризация и др. Некрые из них, напр. восстановление альдегидов до спиртов, используют в пром-сти.

В р-цию, подобную Г., вступают эпоксиды и карбонильные соед., напр.:



а также насыщ. спирты с образованием спиртов или альдегидов, содержащих на одну группу CH_2 больше, чем в исходном соединении.

Г. используют в пром-сти для получения альдегидов, из к-рых синтезируют гл. обр. спирты и карбоновые к-ты. Так, из этилена получают пропионовую к-ту, из пропилена – бутанол, из олефинов, содержащих в молекуле 6–20 атомов С (они образуются при крекинге парафинов),– спирты, используемые для синтеза ПАВ. Разработаны также способы Г. акрилонитрила с послед. получением из образующегося альдегида β-аминопропионовой к-ты:

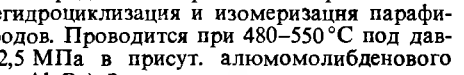


Мировое произ-во продуктов, синтезируемых путем Г., составляет 4,5 млн. т/год (1980).

Лит. Фальбе Ю, Синтез на основе окиси углерода, пер. с нем, Л, 1971, Имянитов Н С, «Хим пром-сть», 1983, № 5, с. 19–22. *А Л Лапидус*

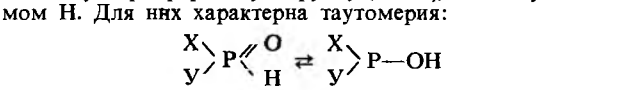
ГИДРОФО́РМИНГ, каталитич. переработка нефтяных фракций с целью получения высокооктановых бензинов и ароматич. углеводородов. Осн. р-ции – дегидрогенизация нафтеновых и дегидроциклизация и изомеризация парафиновых углеводородов. Проводится при 480–550 °С под давлением H_2 1,5–2,5 МПа в присут. алюмомолибденового кат. (10% MoO_3 на Al_2O_3). Заменен в пром-сти *каталитическим риформингом,*

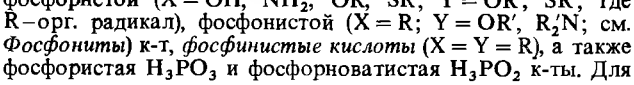
ГИДРОФОСФОРИ́ЛЬНЫЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат в молекуле фосфорильную группу (P=O), связанную с атомом Н. Для них характерна таутомерия:



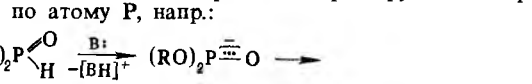
К Г.с. относятся неполные эфиры, тиоэфиры и амиды фосфористой (X = OH, NH_2, OR, SR; Y = OR′, SR′, где R – орг. радикал), фосфонистой (X = R; Y = OR′, R'_2N; см. *Фосфониты*) к-т, *фосфинистые кислоты* (X = Y = R), а также фосфористая H_3PO_3 и фосфорноватистая H_3PO_2 к-ты. Для этих соед. таутомерное равновесие сдвинуто влево; исключение – *бис*-(трифторметил)фосфинистая к-та $(CF_3)_2POH$.

В присут. оснований Г.с. теряют протон, превращаясь в амбидентный анион, к-рый легко реагирует с электрофилами по атому Р, напр.:



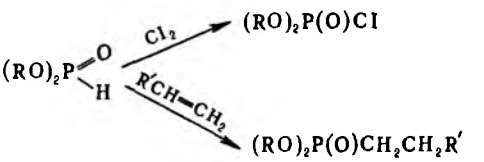


В ряде случаев р-ция может проходить по атому О фосфорильной группы, напр:



Возможны также р-ции с электрофилами в присут. к-т, к-рые катализируют переход Г.с. в вещества с трехвалентным Р.

В присутствии инициаторов радикальных реакций Г.с. могут реагировать также по радикальному механизму, напр.:



Идентификацию Г.с. обычно проводят по данным ЯМР-спектров ^{31}P. Для них характерен сигнал с хим. сдвигом, присущим фосфорильным в-вам, но расщепленный в дублет с константой спин-спинового взаимод. атомов Р и Н ок. 600 Гц.

Г.с. применяют в синтезе инсектицидов, экстрагентов, пластификаторов и др.

Лит. Нифантьев Э Е, Химия гидрофосфорильных соединений, М, 1983 *Э Е Нифантьев*

ГИДРОФТОРИ́ДЫ МЕТА́ЛЛОВ, неорганич. соединения, содержащие в молекуле катионы металлов и анионы HF_2^- или $H_nF_{2+n}^-$; являются продуктами присоединения HF к фторидам металлов. Известны для щелочных, нек-рых щел.-зем. металлов, Ag^+, Tl^+, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} и др. Бесцв. кристаллы или жидкости с высокой электрич. проводимостью (см. табл.).

СВОЙСТВА ГИДРОФТОРИДОВ МЕТАЛЛОВ

Соединение	Плотн., г/см³	Т пл., °С	Т разл., °С	C_p^o, Дж/(моль К)	$\Delta H_{обр}^o$, кДж/моль	$\Delta G_{обр}^o$, кДж/моль	S_{298}^o, Дж/(моль К)
$LiHF_2$	2,05	—	150	70,21	– 939,3	– 871,9	71,00
$NaHF_2$	2,16	380 (с разл)	< 270	75,02	– 918,4	– 950,2	90,92
KHF_2	2,37	238,7	ок. 400	76,90	– 925,9	– 857,7	104,2
$RbHF_2$	3,10	180,05	—	87,28	– 922,6	– 857,7	135,2
$AgHF_2$	—	—	—	81	—	—	128
$TlHF_2$	6,30	—	—	88,91	—	—	146,0

Г.м. при нагр. разлагаются с выделением HF. Высшие Г.м. ($n \geqslant 3$) разлагаются уже при комнатной т-ре. Т-ры плавления и разложения увеличиваются с ростом ат.м. металла и уменьшаются с увеличением *n*. Напр., т-ры плавления CsH_2F_3 и CsH_6F_7 равны соответственно 50,2 и – 42,3 °С.

Г.м. хорошо раств. в жидком HF и почти не раств. в орг. р-рителях, гидрофториды щелочных металлов (кроме Na) хорошо раств. в воде.

Спектры комбинац. рассеяния и ИК-спектры содержат полосы поглощения при 1020–1250 и 1480–1800 $см^{-1}$, характеристичные для иона HF_2^- (для изолированного иона 1217 и 1364 $см^{-1}$).

При 100–200 °С Г.м. взаимод. с Si, Al, Ti и нек-рыми др. металлами, оксидами (B_2O_3, SiO_2, Al_2O_3 и др.) и солями. Наиб. реакц. способностью обладают гидрофториды щелочных металлов.

Получают Г.м. взаимод. простых фторидов, оксидов или гидроксидов металлов, а также солей (напр., карбонатов) с HF, NH_4HF_2 или их водными р-рами. Г.м – фторирующие агенты в произ-ве фторсодержащих орг. и неорг. соед.; компоненты электролитов для получения F_2 и NF_3, припоев и флюсов, р-ров для травления стекла, полупроводников и металлов; инсектициды; в лаборатории – источники безводного HF. Г.м – промежут. продукты в произ-ве HF. Токсичны, ПДК$_{р.з}$ 0,5 мг/м³ в пересчете на HF.

По св-вам к Г.м. близки гидрофториды аммония (см. *Аммония фторид*) и гидразина Известны также двойные гидрофториды (напр., $NH_4HF_2 \cdot NaHF_2$).

Лит.: Опаловский А. А., Федотова Т. Д., Гидрофториды, Новосиб., 1973; Основные свойства неорганических фторидов, М., 1976. *Э. Г. Раков.*

ГИДРОХИ́МИЯ, изучает хим. состав прир. вод и его зависимость от хим., физ. и бнол. процессов в окружающей среде. Сформировалась в 1-й пол. 20 в. Включает исследование св-в воды как р-рителя минералов земной коры, изучение хим. процессов в воде при ее взаимод. с породами, почвами, атмосферным воздухом и организмами, миграции хим. элементов в *гидросфере.*

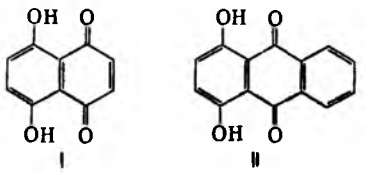
Важное значение в Г. имеет установление формы нахождения (ионной или неионной) хим. элементов в водах. Выделяют Г. отдельных видов прир. вод: рек и озер, морей, подземных и атмосферных вод. Для гидрохим. исследований используют различные методы аналитической химии, в т. ч. спектральный анализ, хроматографию, полярографию.

Достижения Г. применяются при решении мн. практич. вопросов: бытового и техн. водоснабжения; мелиорации земель; использования прир. вод как источника минер. сырья (напр., Na, Cl, Br, I, Mg, S) и в здравоохранении (*минеральные воды*); при разработке месторождений полезных ископаемых методами подземного выщелачивания; гидрогеохимических поисках рудных месторождений, нефти и газа; при определении биологической продуктивности океанов, морей, озер и рек; в борьбе с загрязнением гидросферы и т. д.

Лит.: Алекин О. А., Основы гидрохимии, Л., 1970; Перельман А. И., Геохимия природных вод, М., 1982. *А. И. Перельман.*

ГИДРОХИНО́Н (1,4-дигидроксибензол) $C_6H_4(OH)_2$, мол. м. 110,11; бесцв. кристаллы; т. пл. 173,8–174,8 °С (стабильная α-модификация), 169 °С (нестабильная γ-модификация), т. кип. 286,5 °С, т. возг. 163,5 °С/10 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,36 (α-модификация), 1,325 (γ-модификация); $\Delta H_{пл}$ 27,1 кДж/моль, $\Delta H_{субл}$ 103,9 кДж/моль; S^0_{298} 140,3 кДж/моль; K_1 $1{,}22 \times 10^{-10}$, K_2 $9{,}18 \cdot 10^{-13}$ (30 °С); μ $4{,}66 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (бензол, 20 °С). Р-римость (% по массе): в воде 5 (5 °С), 17,5 (50 °С), 36 (70 °С), спирте 56, ацетоне 43,8. Образует клатраты, напр. с метанолом $3C_6H_6O_2 \cdot CH_3OH$.

Г.–сильный восстановитель. Под действием окислителей превращается сначала в хингидрон (комплекс с переносом заряда хинона с гидрохиноном в соотношении 1 : 1), затем в *п*-бензохинон. При взаимод. с водным р-ром K_2CO_3 при 130 °С образует 2,5-дигидроксибензойную к-ту, с метиламином при 200 °С под давлением – 4-метиламинофенол, с малеиновым ангидридом – нафтазарин (ф-ла I), с фталевым ангидридом – хинизарин (II), с алкилирующими агентами – простые моно- и диэфиры.



I II

В пром-сти Г. получают:

1. Окислением сульфата анилина MnO_2 или H_2CrO_4 до *п*-бензохинона, к-рый восстанавливают порошком Fe в воде при 70–80 °С в присут. $NaHSO_3$; выход 74–84% по анилину.

2. Гидроксилированием фенола 70%-ной H_2O_2 при 90 °С (кат. – 75%-ная H_3PO_4 или 65%-ная $HClO_4$); полученную смесь Г. и пирокатехина разделяют ректификацией.

3. Окислением 1,4-диизопропилбензола O_2 воздуха с послед. кислотным гидролизом *бис*-гидропероксида до Г. и ацетона.

4. Взаимод. фенола и ацетона с послед. окислением образовавшегося 4-изопропилфенола H_2O_2 в кислой среде до Г. и ацетона.

В лаборатории Г. синтезируют восстановленнем *п*-бензохинона, напр. действием SO_2 в воде.

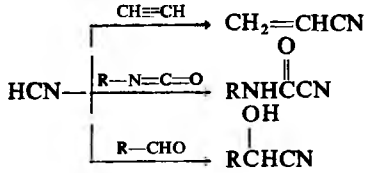
Цветная р-ция на Г.: при нагр. с р-ром $NaNO_2$ и разб. H_2SO_4 при 100 °С появляется окраска от желто-зеленой до золотисто-желтой, переходящая при прибавлении NaOH в желто-коричневую.

Г. – проявитель в фотографин (обычно используется в виде синергич. комбинацнй с метолом или фенидоном); антиоксидант для каучуков, пищ. продуктов и др.; ингибитор полимеризации виниловых мономеров; сырье в произ-ве красителей, лек. в-в, фотоматериалов; реагент для фотометрич. определения Nb и W, титриметрич. определения Au(III) и Ce(IV). В виде хингидрона используется для определения pH (см. *Электроды сравнения*).

Т. всп. 165 °С. Обладает, подобно фенолу, слабым дезинфицирующим действием. В организме окисляется в *п*-бензохинон, к-рый превращает гемоглобин в метгемоглобин; ПДК 2 мг/м³ (аэрозоль).

Лит.: Каррер П., Курс органической химии, пер. с нем., 2 изд., Л., 1962, с. 552; Ullmanns Encyklopädie, 4 Aufl., Bd 13, Weinheim, 1977, S. 150. *Н. Б. Карпова.*

ГИДРОЦИАНИ́РОВАНИЕ, присоединение HCN к ненасыщенным соед. с образованием нитрилов. В р-цию вступают в-ва, содержащие связь C=C, C≡C или C=N (олефины, ацетиленовые углеводороды, оксимы, изоцианаты и др.), а также карбонильные соед., напр.:



В случае соед., содержащих неполяризованную углерод-углеродную кратную связь, процесс проводят в газовой или жидкой фазе в присут. катализаторов. Напр., Г. ацетилена осуществляют с использованием в кач-ве катализатора CuCl в водном р-ре HCl и NH_4Cl. В этом случае на промежут. стадии образуется π-комплекс I:

$$2CuCl \xrightarrow{HCl} H[Cu_2Cl_3] \xrightarrow[-HCl]{HCN} H[Cl_2Cu_2(CN)] \xrightarrow{CH\equiv CH}$$

$$\rightarrow \underset{I}{H[Cl_2Cu_2CH(HC\equiv CH)CN]} \rightarrow H[Cl_2Cu_2CH{=}CHCN] \xrightarrow{HCl}$$

$$\rightarrow CH_2{=}CHCN + H[Cu_2Cl_3]$$

Р-ция HCN с в-вами, содержащими поляризованную кратную связь, ускоряется при действии оснований, к-рые способствуют образованию иона CN^-. При этом в случае в-в, содержащих кратную связь между атомами С или связь C=N, р-ция осуществляется с образованием промежут. карбаниона, а в случае карбонильных соед. – аннона цианнидрина, напр.:

$$CH_2{=}CHCN + CN^- \rightarrow NCCH_2\overline{C}HCN \xrightarrow{H^+}$$

$$\rightarrow NCCH_2CH_2CN$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}O + CN^- \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}O^-\\CN\end{matrix} \xrightarrow{H^+}$$

$$\rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}$$

Процесс, близкий к Г., – расщепление оксиранового цикла под действием HCN:



Г. используется для пром. пронз-ва акрилонитрила, адиподинитрила, ацетонцианнидрина, а также α-аминокислот из цианнидринов.

Лит.: Темкин О. Н., Флид Р. М., Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов, М., 1968; Зильбер-

маи Е. Н., Реакции иитрилов, М., 1972; Накамура А., Цуцуи М., Принципы и применение гомогенного катализа, пер. с англ., М., 1983, с. 203–29.

С. К. Смирнов.

ГИЛЛЕ́СПИ ТЕО́РИЯ, система постулатов и правил для объяснения и предсказания геом. конфигурации молекул на основе принципа Паули и модели отталкивания электронных пар валентных орбиталей. Согласно Г. т., пространственная направленность хим. связей поливалентного атома в молекуле зависит прежде всего от общего числа электронов в его валентной оболочке. Электронные облака связывающих атомы электронных пар и электронов на несвязывающих орбиталях (т. е. неподеленных пар валентной оболочки атомов) грубо представляются в виде жестких сфер соотв. меньшего и большего диаметров. Атомный остов, включающий ядро и внутр. электронные оболочки, также считается сферическим (с нек-рыми исключениями). Сферич. облака электронных пар окружают остов так, что их взаимное отталкивание минимально, т. е. они максимально удалены друг от друга. Такая модель позволяет оценивать валентные углы в молекулах. Идеальные конфигурации и значения валентных углов α, β для молекул с числом *n* сфер одинакового диаметра приведены в таблице.

ТИПЫ КОНФИГУРАЦИЙ МОЛЕКУЛ

n	Конфигурация	α	β
2	Линейная	180°	—
3	Равносторонний треугольник	120°	—
4	Тетраэдр	109°28′	—
5	Тригональная бипирамида	90°	120°
6	Октаэдр	90°	—

При разл. диаметрах сфер (связывающих и неподеленных пар электронов) образуются искаженные конфигурации с валентными углами, отличающимися от их идеальных значений. Напр., в молекулах CH_4, NH_3 и H_2O в валентных оболочках атомов C, N и O находятся четыре электронные пары, но для CH_4 они все связывающие, а у атомов азота и кислорода имеются соотв. одна и две неподеленные электронные пары. Поэтому идеальную тетраэдрич. конфигурацию имеет лишь молекула CH_4; в молекулах NH_3 и H_2O валентные углы меньше тетраэдрического. Оценка радиусов электронных сфер и атомных остовов с использованием значений ковалентных и ионных радиусов атомов, а также постулатов Г. т., касающихся кратных, полярных связей и др., позволяет судить и о длинах связей в молекулах. Г. т. дает результаты качеств. или полуколичеств. характера и применяется гл. обр. в химии неорг. и координац. соединений. Теория полезна также при рассмотрении фрагментов цепных, слоистых и объемных кристаллич. структур.

Осн. положения теории сформулировали Р. Найхолм и Р. Гиллеспи в 1957.

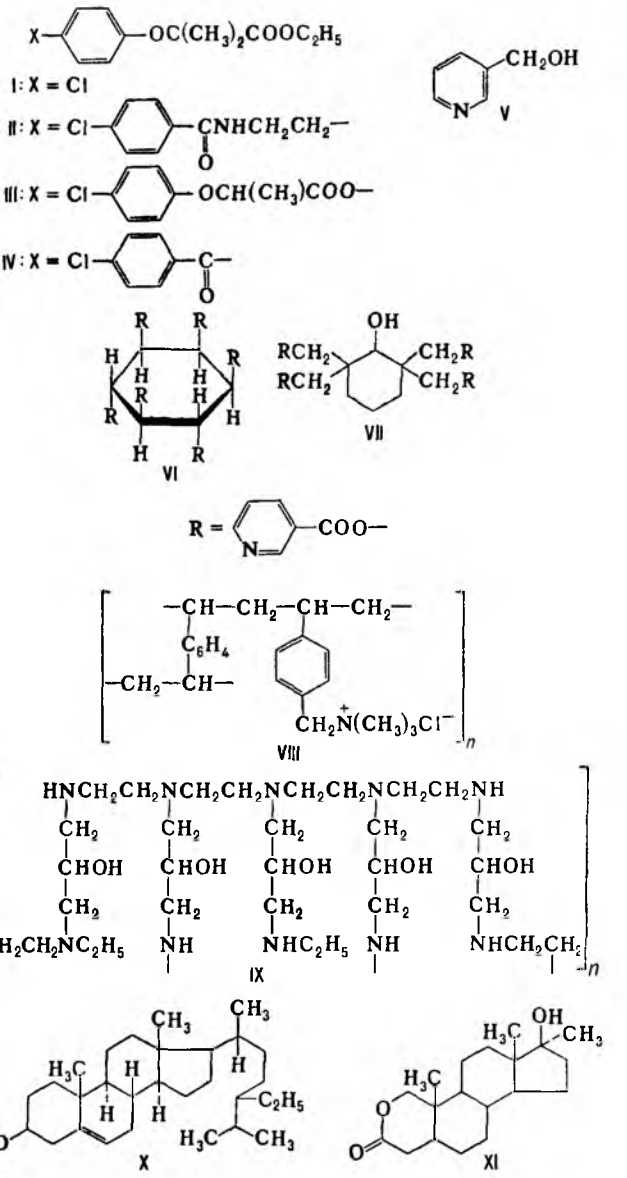
Лит.: Гиллеспи Р., Геометрия молекул, пер. с англ., М., 1975; Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М., Теория строения молекул, М., 1979.

Ю. А. Пентин.

ГИПЕРОКСИ́ДЫ, см. *Пероксидные соединения неорганические.*

ГИПОЛИПИДЕМИ́ЧЕСКИЕ СРЕ́ДСТВА (от греч. hypó – под, ниже, *липиды* и греч. háima – кровь), лек. препараты, снижающие уровень липидов в крови, гл. обр. холестерина и (или) триглицеридов. Липиды циркулируют в крови в комплексе с белками, т. е. в виде липопротеидов. Последние разделяют на: а) атерогенные, включающие липопротеиды низкой плотности (ЛПНП, или β-ЛП), и нек-рые фракции липопротеидов очень низкой плотности (ЛПОНП, или пре-β-ЛП); такие комплексы транспортируют холестерин в органы и ткани, в т. ч. в артериальную стенку, и в определенных условиях вызывают развитие атеросклероза; б) антиатерогенные (липопротеиды высокой плотности, ЛПВП, или α-ЛП), к-рые акцептируют холестерин с мембран клеток и переносят его в печень с послед. удалением из организма. Применение Г. с. направлено прежде всего на профилактику развития атеросклероза.

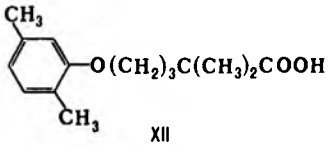
Г. с. относятся к разным классам хим. соединений. Многие из них близки по строению естеств. метаболитам организма. Различают Г. с.: 1) препятствующие синтезу липидов и атерогенных липопротеидов; к ним относятся *клофибрат* (ф-ла I) и его аналоги – безафибрат (II), фенофибрат (III), липантил (IV), а также *никотиновая кислота* и ее производные – β-пиридилкарбинол (роникол; V), *ксантинола никотинат*, инозитолникотинат (VI), холексамин (VII); 2) усиливающие катаболизм и выведение из организма атерогенных липопротеидов – холестирамин (квестран; VIII), колестипол (IX), β-ситостерин (X), *D-тироксин*, препараты ненасыщ. жирных к-т; 3) прочие ср-ва – гепариноиды, напр. атероид – смесь полисахаридов, выделенных из слизистой оболочки двенадцатиперстной кишки крупного рогатого скота, нек-рые анаболич. гормоны, напр. оксандралин (XI), а также фосфолипиды. Иногда Г. с. делят на всасываемые в кишечнике (напр., клофибрат, никотиновая к-та и их производные, *D*-тироксин) и невсасываемые (холестирамин, колестипол, β-ситостерин).



Под влиянием клофибрата, никотиновой к-ты и их производных наряду с уменьшением уровня атерогенных липопротеидов наблюдается увеличение в крови антиатерогенных липопротеидов, что значительно снижает вероятность развития атеросклероза.

Механизм действия Г.с. недостаточно выяснен. Установлено, что никотиновая к-та угнетает синтез ЛПОНП в печени. Клофибрат, кроме этого, затрудняет биосинтез холестерина в печени, увеличивает активность липопротеидлипазы – фермента, участвующего в катаболизме ЛПОНП и холестерина. Холестирамин и колестипол связывают в кишечнике желчные к-ты – продукты катаболизма холестерина, увеличивают их выделение, способствуя тем самым деградации ЛПНП. β-Ситостерин, конкурируя за места связывания в кишечнике с холестерином, увеличивает выделение последнего из организма. *D*-Тироксин и препараты ненасыщ. жирных к-т способствуют окислению холестерина в печени.

Синтезированы новые гиполипидемич. ср-ва, обладающие большей эффективностью и менее выраженным побочным действием, напр гемфиброзил (XII), пантетин $[HOCH_2C(CH_3)_2CH(OH)C(O)NHCH_2CH_2C(O)NHCH_2CH_2S—]_2$.



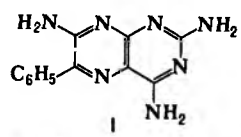
XII

Лит. Климов А Н, Рыженков В Е, в кн Клиническая фармакология, под ред. В В Закусова, М, 1978, с 380–92, Климов А Н, в кн Дислипопротеидемии и ишемическая болезнь сердца, под ред Е И Чазова и А Н Климова, М, 1980, Иоффе Д В, Рыженков В Е, «Химико-фармацевтический журнал», 1981, т 15, № 10, с 17–29, Hyperlipidemia diagnosis and therapy, ed by B M Rifkind, R I Levy, N Y., 1977

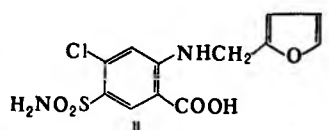
В Е Рыженков

ГИПОТЕНЗИ́ВНЫЕ СРЕ́ДСТВА (от греч. hypó – под, ниже и лат. tensio – напряжение, давление), лек. в-ва, понижающие артериальное давление при артериальной гипертонии.

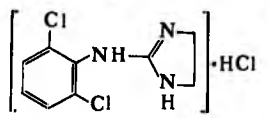
Диуретические (мочегонные) Г.с. способствуют выведению из организма Na^+, Cl^- и H_2O. К ним относятся *дихлотиазид*, триамтерен (ф-ла I), *фуросемид* (II) и др.



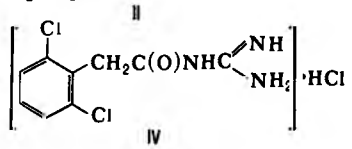
I



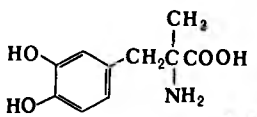
II



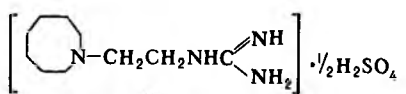
III



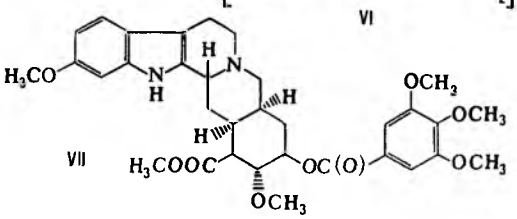
IV



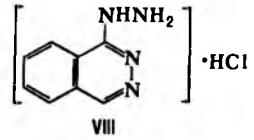
V



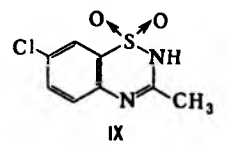
VI



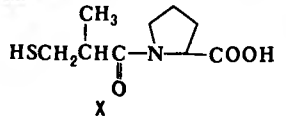
VII



VIII



IX



X

Нейротропные Г.с. понижают давление вследствие уменьшения тонуса симпатич. нервной системы в связи с центр. действием (напр., *клофелин*, ф-ла III, гуанфацин, ф-ла IV), с центр. и периферич. действием (напр., *метилдофа*, ф-ла V), с прерыванием проведения нервных импульсов в симпатич. ганглиях (напр., *бензогексоний*), с нарушением выделения медиатора из адренергич. нервных окончаний (напр., *октадин*, ф-ла VI, *резерпин*, ф-ла VII), с уменьшением чувствительности α- и β-рецепторов гладкой мускулатуры сосудов к адренергич. медиатору (празозин, *анаприлин* и др.; см. *Адреноблокирующие средства*). Под влиянием нейротропных Г.с. расширяются сосуды и уменьшается интенсивность сердечных сокращений. **Миотропные Г.с.** расслабляют гладкую мускулатуру сосудов. К ним относятся, напр., апрессин (VIII) и диазоксид (IX), расширяющие артериолы, нитропруссид натрия $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, расширяющий артериолы и венулы.

Понижение давления возможно также в результате ингибирования фермента пептидилдипептидазы (кининазы-II), к-рый катализирует превращение неактивного декапептида ангиотензина-I в сильный прессорный октапептид ангиотензин-II и инактивирует брадикинин, расширяющий сосуды. К таким ингибиторам относятся, напр., тепротид – 5-Oxo–Pro–Trp–Pro–Arg–Pro–Gln–iso–Leu–Pro–OH (буквенные обозначения см. в ст. *Аминокислоты*), каптоприл (X).

Лит. Pharmacology of antihypertensive drugs, ed by A Scriabine, N Y., 1980

Б А Медведев

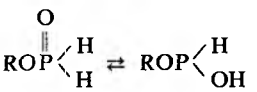
ГИПОФОСФИ́ТЫ НЕОРГАНИ́ЧЕСКИЕ [диоксофосфаты(V)], соли фосфорноватистой к-ты H_3PO_2. За исключением K_2HPO_2 имеют общую ф-лу $M(H_2PO_2)_n$, где n – степень окисления металла М. Гипофосфиты (Г.) – кристаллы; при нагр. диспропорционируют с образованием H_2, красного Р, PH_3, P_2H_6, фосфитов, дифосфитов и фосфатов. Г. щелочных и щел.-зем. металлов хорошо раств. в воде (pH р-ров ок. 7), хуже – в этаноле. Г. металлов в степени окисления +3 малорастворимы в воде. Г. образуют кристаллогидраты. Являются восстаиовителями. Получают их взаимод. H_3PO_2 с гидроксидами или карбонатами металлов, Г. щелочных и щел.-зем. металлов – также р-цией красного Р с гидроксидами; K_2HPO_2 синтезируют взаимод. KNH_2 с KH_2PO_2 в жидком NH_3.

Наиб. практич. значение имеет NaH_2PO_2 – бесцв. кристаллы; разлагается выше 200 °С. Р-римость в воде 50% по массе; раств. в этаноле и этиленгликоле. Образует моногидрат ($\Delta H^0_{обр}$ –842,6 кДж/моль). Получают взаимод. PH_3 с NaClO или Р с NaOH. Восстановитель при нанесении покрытий из Ni, Co, Sn иа металлы и пластмассы; антиоксидант (предотвращает обесцвечивание алкидных смол при их получении); стабилизатор ПВХ и полиуретанов; реагент для фотометрич. определеиия As(III) и Sb(III).

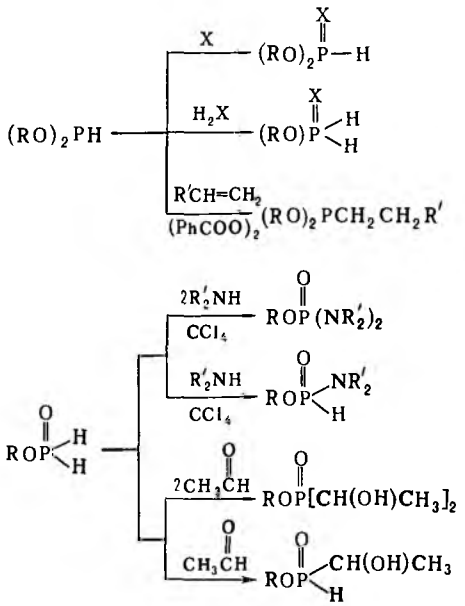
Лит Comprehensive morganic chemistry, ed by A F Trotman-Dickenson, v 2, Oxf – [a o], 1975

П П Мельников

ГИПОФОСФИ́ТЫ ОРГАНИ́ЧЕСКИЕ (эфиры фосфорноватистой к-ты) Различают полные Г.о $(RO)_2PH$ и кислые, существующие в виде двух таутомеров (равновесие сдвинуто влево):



Г.о – жидкости, р-римые в орг. р-рителях, в обычных условиях нестабильны Ниже представлены р-ции, характерные для Г.о.:



где X – O, O_2 или S.

Полные Г.о. получают восстановлением диалкилхлорфосфитов $(RO)_2PCl$, кислые – алкилированием (напр., диазоалканами) или этерификацией H_3PO_2.

Г.о. идентифицируют гл. обр. по спектрам ЯМР ^{31}P. Величины хим. сдвигов (в м. д.) относительно H_3PO_4 для полных Г.о. 160–165, для кислых – 12–18; константа спин-спинового взаимод. J_{P-H} (в Гц) соотв. 200 и 570–600.

Э. Е. Нифантьев.

ГИПОХЛОРИ́ТЫ, соли хлорноватистой к-ты HClO. К Г. относят также иеорг. ковалентные соед., содержащие группу OCl, связанную с электроотрицат. радикалом, напр. SO_2FOCl, NO_2OCl, гемиоксид хлора Cl_2O (см. *Хлора оксиды*), эфиры, напр. $(CH_3)_3COCl$.

Хлорноватистая к-та HClO (мол. м. 52,4603) – слабая одноосновная к-та (pK_a 7,537). Существует в водных р-рах (макс. концентрация ~ 30%) и в газообразном состоянии. Длина связи Cl—O в молекуле H—O—Cl 0,1689 нм, связи H—O 0,0974 нм, угол HOCl 104°. Для газа: C_p^0 37,284 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ – 90 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ – 71 кДж/моль; S^0_{298} 236,474 Дж/(моль·К); для бескоиечно разб. водного р-ра $\Delta H^0_{обр}$ – 124,7 кДж/моль. Для водного р-ра HClO характерны равновесия: $HClO \rightleftarrows H^+ + OCl^-$ и $2HClO \rightleftarrows Cl_2O + H_2O$. В р-ре с расчетной концентрацией HClO 4 моль/л фактич. концентрация HClO 3,606, ClO^- $3{,}7 \cdot 10^{-4}$, Cl_2O $1{,}93 \cdot 10^{-1}$ моль/л; pH 3,43. По мере разбавления р-ра содержание ClO^- и Cl_2O убывает, pH возрастает, а фактич. концентрация HClO приближается к расчетной. Парциальное давление HClO над 0,1 м водным р-ром 230 Па.

Г. металлов (ионные Г.), за исключением *кальция гипохлорита,* – *неустойчивые соединения.* В *своб. виде почти не* исследованы; большинство выделено только в виде кристаллогидратов, многие существуют лишь в водных р-рах. Г. щелочных и щел.-зем. металлов хорошо раств. в воде (г в 100 г): LiClO 72 (20 °C), NaClO 53,4 (20 °C), $Ca(ClO)_2$ 33,3 (25 °C). LiClO кристаллизуется в виде моногидрата, NaClO образует гидраты с 5 (т. пл. 24,5 °C) и 2,5 молекулами H_2O (т. пл. 57,5 °C). Для $Ca(ClO)_2$ известны три-, ди- и моногидраты. В безводном состоянии ионные Г. нестабильны и взрывчаты. Гидраты более устойчивы, но все же в обычных условиях самопроизвольно распадаются. Напр., $LiClO \cdot H_2O$ теряет 2% активного хлора (кол-во хлора, выделяющегося при взаимод. с соляной к-той) за 53 сут, $NaClO \cdot 5H_2O$ – 30% за 40 сут. Термодинамич. св-ва водных р-ров Г. металлов приведены в таблице.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИПОХЛОРИТОВ В БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Соединение	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	$\Delta G^0_{обр}$, кДж/моль
LiClO	– 388,5	– 328,9
NaClO	– 350,4	– 298,7
KClO	– 362,3	– 319,1
CsClO	– 368,1	– 328,2
$Mg(ClO)_2$	– 688,1	– 530,5
$Ca(ClO)_2$	– 763,2	– 626,0

Скорость и направление распада HClO и ионных Г. в водных р-рах зависят от pH, т-ры, концентрации, наличия примесей и освещения. В *очень кислой среде* (pH < 3) при комнатной т-ре происходит медленный распад:

$$4HClO \rightarrow 2Cl_2 + O_2 + 2H_2O \quad (1)$$

Если для подкисления использована соляная к-та, наблюдается быстрая р-ция, равновесие к-рой сдвинуто вправо:

$$HClO + HCl \rightleftarrows Cl_2 + H_2O \quad (2)$$

В интервале pH 3,0–7,5 идет автокаталитич. процесс:

$$2HClO \rightarrow O_2 + 2HCl \quad (3)$$

Освещение ускоряет р-цию (3), причем видимый свет оказывает более сильное влияние, чем ультрафиолетовый.

При pH 6–8, когда в р-ре присутствуют HClO и ClO^- в соизмеримых кол-вах, идет диспропорционирование:

$$2HClO + ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2H^+ + 2Cl^- \quad (4)$$

До 70 °C вклад этой р-ции невелик, однако при более высоких т-рах она становится преобладающей. *Введение в р-р ионов переходных металлов,* напр. Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, существенно ускоряет р-цию (3), причем повышение pH ослабляет каталитич. действие. Из соед. платиновых металлов каталитич. действие оказывают только соед. Ir, направляющие распад по пути (4). Р-ции (1)–(3) в значит. степени определяют дезинфицирующие и отбеливающие св-ва Г.

Г. в водном р-ре – сильные окислители. При pH ⩽ 4 они окисляют I^- до I_2, при pH 5–7 – до IO_3, при pH > 7 – до IO_4. Нитриты в водных р-рах окисляются до нитратов, соли гидразония – до N_2, ClO_2 – до ClO_3^- (в нейтральной среде), SO_3^{2-} – до SO_4^{2-}, CN^- – до OCN^-, MnO_4^{2-} – до MnO_4^- и др. *Формиаты и оксалаты окисляются до карбонатов.*

Наиб. изученные ковалентные Г. – трифторметилгипохлорит CF_3OCl (т. пл. – 142 °C, т. кип. – 46 °C); пентафторгипохлорит серы SF_5OCl (т. кип. 9 °C); фторосульфурилгипохлорит SO_2FOCl (т. кип. 43,4 °C); нитрилгипохлорит NO_2OCl (т. пл. – 107 °C, т. кип. – 22 °C); перхлорилгипохлорит ClO_3OCl (т. пл. – 117 °C, т. кип. 44,5 °C). Все они очень гигроскопичные летучие в-ва, разлагающиеся при 40–100 °C. Под действием озона ClO_3OCl окисляется до $(ClO_2)^+(ClO_4)^-$, NO_2OCl – до $(NO_2)^+(ClO_4)^-$, SO_2FOCl – до $(ClO_2)^+(SO_3F)^-$.

При взаимод. ионных и ковалентных Г. с H_2O_2 в щелочном р-ре ($OCl^- + H_2O_2 \rightarrow H_2O + Cl^- + O_2$) кислород *выделяется не в обычном триплетном состоянии,* а в возбужденном синглетном; энергия возбуждения составляет 0,98 эВ. Генерируемый таким способом синглетный Δ^1-кислород используют в мощных хим. лазерах непрерывного действия для передачи энергии возбуждения атомам иода.

Г. кальция, натрия и лития производят в пром. масштабе взаимод. газообразного Cl_2 с р-ром или суспензией соответствующего гидроксида с послед. выделением кристаллизацией. Выпускают в виде кристаллогидратов, основных солей и водных р-ров. Лаб. способы получения: HClO – пропускание Cl_2 через суспензию HgO или Bi_2O_3 в воде, а также гидролиз Cl_2O; Г. – нейтрализация р-ра HClO. *Большинство ковалентных Г. получают действием ClF на соответствующие безводные к-ты или оксиды.*

Р-ры ионных Г. применяют для отбеливания тканей, бумаги и целлюлозы, дегазации ВВ, как дезинфицирующие ср-ва (в т. ч. для обеззараживания сточных вод), а также в орг. синтезе при получении $CHCl_3$, хлорпикрина и др. См. также *Хлорная известь*.

Лит.: Фурман А. А., Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества, М., 1976.

ГИПС (от греч. gýpsos – мел, известь) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, минерал подкласса водных сульфатов. Кристаллизуется в моноклинной сингонии. Характерно образоваиие многочисл. сростков кристаллов (друз). Встречается часто в виде сплошных масс: зернистых (алебастр) и параллельно-шестоватых, или волокнистых (селенит).

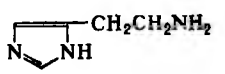
Чистый Г. бесцветен и прозрачен. Изменеиия окраски связаны с наличием мех. примесей и дефектов в структуре. Твердость 1,5–2; плотн. 2300 кг/м^3; р-римость в воде 2,05 г/л при 20 °С. При ~170 °С переходит в полугидрат $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, при дальнейшем нагревании – в ангидрит $CaSO_4$.

Г. осаждается из водных р-ров, богатых сульфатными солями (при усыхании морских лагуи и соленых озер). В зонах изменения сульфидных месторождений выделяется при взаимод. сернокислых р-ров с известняком. Месторождения Г. образуются и в результате гидротермальиых процессов, при гидратации ангидрита. Г. образуется также в вулканич. эксгаляциях и почвах.

Алебастр – вяжущий материал, применяется в медицине (для наложения повязок), в с. х-ве для гипсования почв. Селенит – ценный поделочный материал. *С. Д. Минеев.*

ГИПСОХРОМНЫЙ СДВИГ, см. *Цветность органических соединений*.

ГИСТАМИН [2-(4-имидазолил)этиламин], мол. м. 111,2, бесцв. кристаллы; т. пл. 75–80 °С, т. кип. 167 °С/0,8 мм рт. ст.; хорошо раств. в воде, этаноле, горячем хлороформе, не раств. в эфире. Устойчив к действию горячей конц. соляной к-ты и холодного 20%-иого водного р-ра NaOH, но разлагается р-рами щелочей при нагревании. Легко образует соли с к-тами.

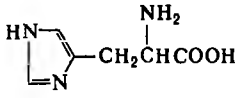


Г. обладает гормональным действием, выполняет медиаторные ф-ции. Содержится в организме в связанном виде. Освобождается при воспалит. и аллергич. р-циях, анафилактич. шоке. Вызывает расширение капилляров, сокращение гладкой мускулатуры, резко повышает секрецию соляной к-ты в желудке, играет важную роль в развитии аллергич. р-ций. Ииактивируется в результате окислит. дезаминирования или метилирования имидазольного кольца.

Биосинтез осуществляется в результате декарбоксилирования гистидина. Получают Г. микробиол. декарбоксилированием гистидина или синтетически – взаимод. дигидроксиацетона с NH_3 и формалином. В медицине дигидрохлорид Г. используется гл. обр. в диагностич. целях.

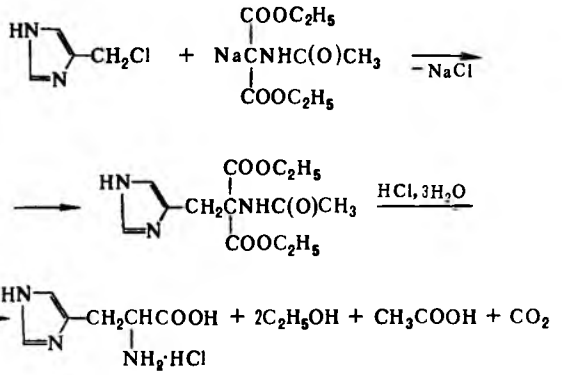
Лит.: Успенский В. И., Гистамин, М., 1963; Histamine and antihistamines, v. 1, Oxf.–[a. o.], 1973. *Н. Н. Чернов.*

ГИСТИДИН [2-амино-3-(4-имидазолил)пропионовая к-та, His, H], мол. м. 155,16; бесцв. кристаллы. Для L-изомера т. пл. 287–288 °С (с разл.), $[\alpha]_D^{20}$ – 39,74° (1,13 г в 100 мл H_2O). Для D-изомера $[\alpha]_D^{20}$ + 139,3°. Г. раств. в воде, ограниченно в этаноле, ие раств. в эфире; при 25 °С pK_a 1,77 (COOH), 9,0 (NH_2) и 6,0 (имидазольный цикл); pI 7,6.



Г. – α-аминокислота со слабыми основными св-вами, обусловленными присутствием в молекуле остатка имидазола. Образует окрашенные продукты в биуретовой р-ции и с диазотированиой сульфаниловой к-той (р-ция Паули), что используется для количеств. определения Г. При синтезе из Г. пептидов наряду с α-NH_2-группой (см. *Аминокислоты*) защищают имидазольный остаток, для чего атом Н в положении 1 замеияют на 2,4-динитрофенильную, тозильную или 1-беизилоксикарбониламино-2,2,2-трифторэтильную группу. Для хим. модификации имидазольного цикла Г. в белках этот же атом Н замещают карбоксиметильной, карбоксиэтильной, 2,4-динитрофенильной группой или примеияют фотоокислеиие.

L-Г. – необходимый компонент пищи для животных и человека (незаменимая аминокислота). Встречается во всех организмах в своб. виде и в составе белков. При декарбоксилировании Г. в организме образуется *гистамин*. Г. – кодируемая аминокислота; его биосинтез осуществляется из имидазолилглицерофосфата. Выделяют Г. из гидролизатов гемоглобина и крови или синтезируют, напр. взаимод. 5-хлорметилимидазола с ацетамидомалоновым эфиром:



В УФ-спектре Г. $\lambda_{макс}$ 211 нм, ε_{211} $6 \cdot 10^3$ ммоль$^{-1} \cdot$см$^{-1}$. В спектре ЯМР L-Г. в D_2O хим. сдвиги протонов (в м. д.) у α-атома С составляют 3,984, у β-атома – 3,224 и 3,12, в положении 2 и 4 гетероцикла – соотв. 7,75 и 7,051. Гидрохлорид Г. применяется при лечении гепатита, язвеиной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки. Мировое произво L-Г. ок. 200 т/год (1982). *В. В. Баев.*

ГИСТОНЫ (от греч. histós – ткань), группа сильноосновных простых белков (pI 9,5–12,0), содержащихся в ядрах клеток животных и растений. Различают пять осн. групп Г., каждую из к-рых составляют белки с близкими св-вами, выделенные из разных организмов. Группы H2A, H2B, H3 и H4 имеют мол. м. от 11 до 14 тыс. (т. наз. низкомолекулярные Г.), группа H1 – ок. 22 тыс. Для первичной структуры Г. характерио высокое содержание остатков лизина и аргинина, а также отсутствие триптофана. Г. одной и той же группы, полученные из разл. источников, имеют очеиь сходную первичную структуру. Так, Г. из тимуса быка и проростков гороха, отиосящиеся к группе H4, отличаются расположением только двух аминокислотных остатков. Во вторичиой структуре преобладают α-спирали; β-структура появляется только при необратимой агрегации Г. Третичную структуру образует глобула (80–100 аминокислотных остатков), содержащая гл. обр. гидрофобные и кислые амииокислотные остатки; N-концевая (10–25 остатков), а в ряде случаев и С-концевая часть (5–10 остатков) не структурированы, подвижны и обогащеиы аргиниием и особенно лизином. Группа H1 отличается от др. групп значительно более длиниым (ок. 100 остатков) подвижным N-концом.

Г. – осн. белковые компоненты (по массе) хромосомы. В ядре они тесно связаны с ДНК (их кол-ва по массе приблизительно равны), образуя цепочку нуклеопротеидных частиц – и у к л е о с о м, представляющих собой низший уровень упаковки ДНК в хромосоме. Группы Г. различаются по их роли в образовании иуклеосомного и последующих уровней, чем и вызвано их подразделение на три подгруппы: аргииин-богатые (H3 и H4), умеренно лизин-богатые (H2A и H2B) и лизин-богатые (H1 и родственные ему Г.).

Белковое ядро нуклеосомы – октамерный комплекс Г., существующий в своб. виде только в р-рах с высокой ионной силой и представляющий собой клиновидный диск размером 7,0 × 7,0 × 5,6 нм с осью симметрии C_2. Осиова октамера – прочный тетрамерный комплекс аргинин-богатых Г.

$(H3—H4)_2$, *имеющий подковообразную форму. К ветвям* «подковы» обратимо присоединены два димера умеренно лизин-богатых Г. (H2A–H2B). На пов-сть октамера навивается ДНК (ок. 160 пар остатков нуклеотидов), образующая два витка левой суперспирали. Г. группы H1 присоединяется своей глобулярной частью к периферии нуклеосомы, фиксируя места выхода из нее ДНК, а также располагается *на межнуклеосомных участках ДНК.* Этот же Г. с помощью длинных подвижных концевых сегментов осуществляет поперечные сшивки между нуклеосомами и ответствен за сворачивание их цепочки в структуры высшего порядка.

Г. в ядре подвергаются многочисл. постсинтетич. модификациям (напр., ацетилированию, фосфорилированию, метилированию), значение к-рых точно неизвестно. Ацетилирование Г. обычно связывают с транскрипционно-активным состоянием хромосом.

Предполагают, что Г. участвуют в переводе чрезвычайно длинных молекул хромосомной ДНК в форму, удобную для пространств. разъединения отдельных хромосом и их перемещения в ходе деления клетки. Полагают также, что Г. участвуют в механизмах транскрипции и репликации. Так, угнетение синтеза РНК в зрелых эритроцитах птиц связывают с появлением в них Г., относящегося к подгруппе H1.

Лит.: Бакаев В. В., в кн.: Итоги науки и техники, сер. Биологическая химия, т. 16, М., 1982, с. 128–70; Isenberg I., «Annual review of biochemistry», 1979, v. 48, p. 159–91; Holt C. von, «Bio Essays», 1985, v. 3, p. 120–124. *А. В. Белявский.*

ГИСТОХИМИЯ, *см. Цитохимия.*

ГЛАЗУ́РЬ (нем. Glasur, от Glas – стекло), стекловидное покрытие толщ. ок. 200–450 мкм на керамике, предназначенное для придания ей водонепроницаемости, гигиеничности, стойкости в агрессивных средах, декоративного эффекта (блеска, гладкости, белизны, цвета), повышения мех. прочности, электропроводности. Г. готовят мокрым помолом стекла (фриттованные Г.) или шихты (нефриттованные, или сырые) и в виде водной суспензии наносят на необожженную или обожженную керамику окунанием, поливом или распылением (наиб. эффективно распыление в электростатич. поле). Фриттованные бороалюмосиликатные Г. наносят на фаянс, майолику, облицовочные плитки и др. изделия, нефриттованные – на фарфор и др. Высушенные глазурованные изделия обжигают в электрич. и пламенных печах; наиб. прогрессивен скоростной обжиг в щелевых конвейерных печах. *Для изделий из фарфора в пром-сти* освоен скоростной обжиг в течение 1,5–3 ч, для внутр. стеновых облицовочных плиток 25–30 мин.

Г. для фаянса содержит обычно фритту, включающую кварц, полевой шпат, буру, доломит, магнезит, карбонат Sr; при помоле фритты добавляют беложгущуюся пластичную глину. В Г. для фарфора входит кварц, полевой шпат, каолин, доломит, молотый бой изделий. Г. для пищ. посуды не должны содержать токсичных компонентов (Pb, Ba, Zn, Sb и др.); впервые в СССР разработаны и внедрены в произ-во безвредные стронциевые Г. – прозрачные однофазные для фаянса, прозрачные ликвационные и глухие ликвационно-ситалльные для глиняной майолики.

Лит.: Методы исследования и контроля в производстве фарфора и фаянса, под ред. А. И. Августиника, И. Я. Юрчака, М., 1971; Августиник А. И., Керамика, 2 изд., Л., 1975; Штейнберг Ю. Г., Стекловидные покрытия для керамики, Л., 1978, *Ю. Г. Штейнберг.*

ГЛИАДИ́НЫ, *см. Проламины.*

ГЛИКОГЕ́Н (от греч. *glykýs* – сладкий и греч. *-genēs* – рождающий, рожденный) $(C_6H_{10}O_5)_n$, разветвленный полисахарид, молекулы к-рого построены из остатков α-D-глюкопиранозы со связями 1→4 в линейных участках и 1→6 в разветвлениях (ф-лу участка молекулы Г. см. в ст. *Гликозилтрансферазы*). Точки ветвления во внутр. участках молекулы расположены через 3–4 остатка моносахарида, хотя в среднем одно разветвление приходится на 10–12 глюкозильных остатков.

Г. – аморфный продукт; мол. м. 10^6–10^9, $[\alpha]_D^{20}$ +196° (вода); хорошо раств. в воде (р-ры опалесцируют), из к-рой осаждается спиртом или $(NH_4)_2SO_4$; раств. также в ДМСО; характеристич. вязкость 6,5–14,3 мл/г. К-тами гидролизуется, причем вначале образуются декстрины, а в конце р-ции – глюкоза. К действию конц. р-ров щелочей довольно устойчив. Водные р-ры Г. окрашиваются иодом ($\lambda_{макс}$ 410–490 нм), что используется для качеств. обнаружения полисахарида. Образует комплексы со мн. белками, напр. с альбумином и коиканавалином А.

Г. содержится во всех тканях животных и человека и представляет собой резервное в-во (в растениях такие функции выполняет крахмал), легко расщепляющееся под действием ряда ферментов до глюкозы. Обнаружен также в нек-рых бактериях, грибах и зернах растений. У человека наиб. богаты Г. печень (2–6% от массы сырой ткани) и мышцы (до 2%). В тканях животных Г. присутствует в виде частиц, наз. гликогеносомами. Наиб. крупные из них, т. н. α-частицы (диам. 100–200 нм), собраны из β-частиц (диам. 30–40 нм). Встречаются также еще более мелкие γ-частицы (3–20 нм).

Биосинтез Г. осуществляется с помощью ферментов гликозилтрансфераз. Исходным в-вом для синтеза может служить молекула олигосахарида, состоящая из остатков глюкозы, или белок, глюкозилированный в результате переноса на него остатка глюкозы с уридиндифосфатглюкозы. Г. расщепляется с помощью фермента фосфорилазы, переносящей остаток глюкозы на фосфорную к-ту с образованием α-D-глюкозо-1-фосфата, и разл. гидролаз (напр., α-глюкозидазы), катализирующих гидролиз связей 1→4 и 1→6. Распад и синтез Г. регулируется гормонами надпочечников и поджелудочной железы, напр. инсулином и адреналином.

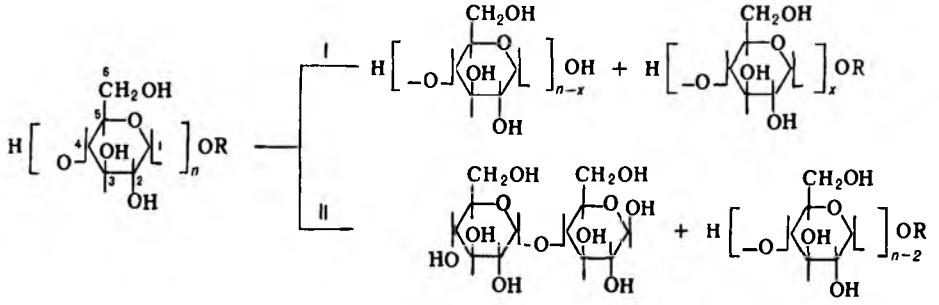
Г. экстрагируют из тканей 60%-ным кипящим водным р-ром KOH, холодным р-ром трихлоруксусной к-ты или смесью фенола и воды с послед. осаждением этанолом; при этом Г. частично разлагается. Нативный Г. выделяют экстракцией водой на холоду в присут. солей Hg.

Нарушение обмена Г. приводит к заболеваниям (гликогенозам), связаниым с накоплением его в больших кол-вах в организме (гл. обр. в печени и сердце) или образованием молекул с отклонениями в строении.

Лит.: Степаненко Б. Н., Боброва Л. Н., «Успехи биол. химии», 1976, т. 15, с. 195–207; Розенфельд Е. Л., Попова И. А., Гликогеновая болезнь, М., 1979; Geddes R., Harvey G. D., Wills P. R., «Biochem. J.», 1977, v. 163, № 2, p. 201–09. *М. Е. Преображенская.*

О-ГЛИКОЗИ́Д-ГИДРОЛА́ЗЫ (гликозидазы, карбогидразы), ферменты класса гидролаз, катализирующие гидролиз О-гликозидных связей в гликозидах, олиго- и полисахаридах, гликолипидах, гликопротеинах и др. гликоконъюгатах. Г. катализируют также обратные р-ции. Эти ферменты абсолютно специфичны к конфигурации как расщепляемой, так и синтезируемой гликозидной связи. Нек-рые типы Г. катализируют перенос остатка углевода от гликозида, олиго- или полисахарида к соед., содержащему группу OH (трансгликозилирование).

По механизму действия различают след. осн. типы Г.: гликозидазы, или экзогликозидазы; эндогликаназы, или эндополисахаридазы; экзогликаназы, или экзополисахаридазы. Первые отщепляют от олигомерных субстратов концевые невосстанавливающие остатки моносахаридов. Для нек-рых из них доказан механизм, включающий промежут. образование соединения, в к-ром фермент и остаток углевода соединены ковалентной связью. Эндогликаназы (напр., *лизоцим*, *α-амилаза*) расщепляют в полисахаридах гликозидную связь, удаленную от невосстанавливающего или восстанавливающего концов молекулы. Как гликозидазы, так и эндогликаназы расщепляют гликозидную связь с сохранением конфигурации аномерного атома углерода (C_1 в циклич. форме моносахарида) и обладают трансгликозилирующей активностью. Экзогликаназы (напр., β-амилаза) отщепляют от невосстанавливающего конца полисахарида моно- или олигосахаридные остатки с обращением их аномерной конфигурации и не обладают трансгликозилирующей активностью. Известны также эндогликозидазы, катализирующие отщепление олигосахаридных остатков от углеводных цепей гликопротеинов. Ниже представлен пример расщепления углевода под действием α- и β-амилаз (соотв. I и II):



Г. обнаружены в вирусах и фагах, микроорганизмах, грибах, растениях, в клетках и тканях животных. Их главная ф-ция – участие в катаболизме сложных углеводов; они играют также важную роль в их биосинтезе (напр., крахмала, углеводных цепей гликопротеинов). Липидозы и др. болезни накопления обусловлены наследств. недостатком определенных Г.

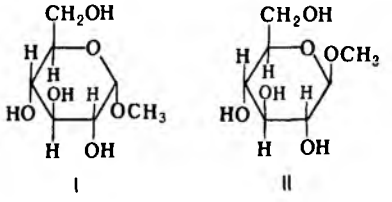
Используют Г. как реагенты в исследованиях сложных углеводов, как лек. ср-ва (напр., гиалуронидаза – для размягчения рубцов), в кач-ве бактерицидного ср-ва при консервировании продуктов питания (лизоцим), при облагораживании продуктов питания (напр., пектиназы), при «осахаривании» крахмала (амилазы). Представляет практич. интерес проблема переработки отходов пром-сти и с. х-ва, содержащих целлюлозу, в глюкозу с помощью ферментов целлюлазного комплекса, относящихся к Г.

Лит.: Хорлин А. Я., в кн.: Структура и функции активных центров ферментов, М., 1974, с. 39–69; Вандершайн Г. Я., Биохимические основы гликозидозов, М., 1980.

А. Я. Хорлин.

ГЛИКОЗИ́ДЫ (от греч. glykýs – сладкий и éidos – вид), соед., в к-рых остаток циклич. формы моно- или олигосахарида (гликозильный, или углеводный, остаток) связан с др. орг. остатком (агликоном) через гетероатом; соотв. различают O-, N-, S-гликозиды и др. Связь между гликозильным остатком и агликоном наз. гликозидиой.

При образовании Г. возникает новый асимметрич. гликозидный центр. Его конфигурацию обозначают α или β в зависимости от того, совпадает она или нет с конфигурацией того углеродного атома моносахарида, к-рый определяет принадлежность последнего к D- или L-ряду. Напр., в изомерных метил-D-глюкопиранозидах конфигурация α отражается ф-лой I, конфигурация β – ф-лой II:

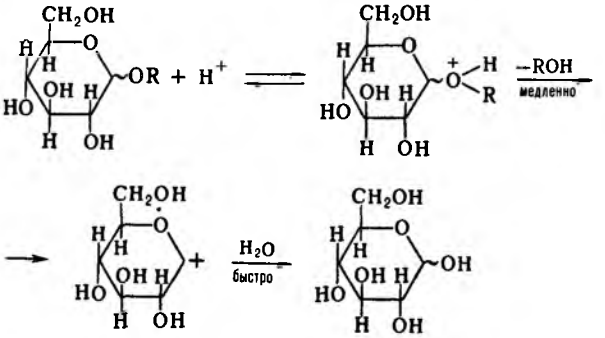


По размеру цикла углеводного остатка Г. делят на фуранозиды (5-членные), пиранозиды (6-) и септанозиды (7-); по числу моносахаридных остатков в углеводной части молекулы – на моноозиды, биозиды, триозиды и олигозиды (соотв. производные моно-, ди-, три- и олигосахаридов).

Присоединение гликозильного остатка к агликону (гликозилирование) повышает гидрофильность соединения, что играет важную роль в метаболизме. Мн. углеводные остатки, особенно олигосахаридные, выполняют ф-ции специфич. маркеров пов-стей клеток и биополимеров, обусловливающих их узнавание др. клетками.

К О-гликозидам в широком смысле слова относят не только Г. с неуглеводными агликонами, но и внутр. ангидриды сахаров (внутр. Г.), олиго- и полисахариды. О-Г. – малолетучие кристаллич. или аморфные в-ва. Г. низших спиртов легко раств. в воде, спиртах, не раств. в малополярных орг. р-рителях. Р-римость Г. со сложными агликонами в значит. мере определяется хим. особенностями последиего: соед. с полярными агликонами (напр., Г. полиолов) раств. в воде, соед. с крупными гидрофобными агликонами не раств. в воде и малополярных р-рителях. Для олигозидов с большими малополярными агликоиами (иапр., сапонины) характерны пенообразующие св-ва.

Г. не обладают хим. св-вами восстанавливающих сахаров, обусловленными карбонильиой группой, не подвержены мутаротации. Они легко ацилируются ангидридами и галогенангидридами к-т в пиридине с образованием сложных эфиров, алкилируются типичными алкилирующими агеитами в сильнощелочных средах, образуют циклич. ацетали и кетали при конденсации с карбонильными соед., окисляются периодатами с расщеплением связей C—C, подвергаются кислотному гидролизу, алкоголизу, формолизу с расщеплением гликозидной связи. Скорость гидролиза в наиб. степени зависит от размера цикла: фуранозиды гидролизуются на два порядка быстрее пиранозидов. Механизм гидролиза м. б. представлен след. схемой (знак ~ означает, что молекула Г. может иметь α- или β-конфигурацию):



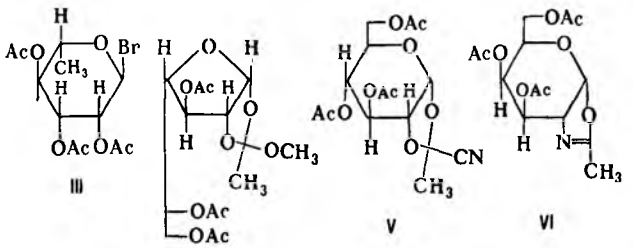
Скорость ферментативного гидролиза, к-рый осуществляется под действием гликозидгидролаз, зависит от структуры агликона.

Г. с алифатич. и алициклич. агликонами устойчивы к действию р-ров щелочей, с ароматич. и нек-рыми гетероциклич. агликонами – неустойчивы. Так, щелочное расщепление β-D-глюкопиранозидов с ароматич. агликоном дает 1,6-ангидроглюкозу (левоглюкозан), что является препаративным методом синтеза последней.

Методы синтеза Г. основаны на нуклеоф. замещении при гликозидном центре восстанавливающих сахаров и их производных. Кислотный алкоголиз сахаров в избытке спирта приводит к смеси четырех изомерных Г. (α- и β-пиранозидов, α- и β-фуранозидов), где в состоянии равновесия преобладают пиранозиды. Конкретный состав смеси зависит от конфигурации углевода. Для стерео- и региоселективного синтеза Г. с определенной конфигурацией гликозидного центра и размером цикла применяют гликозилирование агликонов производными углеводов с активированным гликозидиым центром и полностью защищенными спиртовыми гидроксилами.

В кач-ве гликозилирующих агентов чаще всего используют: ацилгликозилгалогениды (напр., ф-лы III), бензилгликозилгалогениды, 5-членные циклич. ортоэфиры (напр., IV), производные пирувонитрила (напр., V), оксазолиновые производные (напр., VI).

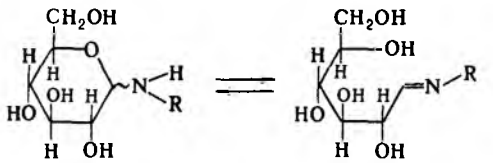
Для синтеза арил-О-Г. применяют также сплавление полных ацетатов восстанавливающих сахаров с фенолами в присут. сильнокислых катализаторов (метод Гельфериха). Прир. О-Г. выделяют гл. обр. из растений.



III IV V VI

К прир. О-Г. относятся сапонины, *гликозиды сердечные*, флавоноидные коферменты (напр., рутин), гликолипиды, гликопротеины, нек-рые антибиотики.

Хим. св-ва N-гликозидов сильно зависят от характера заместителей при атоме N. Алифатич. и ароматич. N-Г., содержащие при N атом водорода, подвергаются мутаротации (подобно восстанавливающим сахарам) вследствие таутомерного превращения в форму шиффовых оснований, напр.:



Они легко подвергаются кислотному и щелочному гидролизу.

N-Гликозиламиды, в т. ч. N-гликозилмочевины, и соед., в к-рых гликозидный атом N включен в амидную структуру, не склонны к мутаротации и по устойчивости к гидролизу сходны с О-Г. Алифатич. и ароматич. Г., в к-рых гликозидный атом N обладает достаточно высокой основностью, подвергаются перегруппировке в 1-амино-1-дезоксикетозы (*Амадори перегруппировка*).

Алифатич. и ароматич. N-Г. получают конденсацией восстанавливающих сахаров с аминами; N-гликозиламиды и гликопептиды – восстановлением гликозилазидов с послед. N-ацилированием; нуклеозиды и их структурные аналоги – N-гликозилированием азотсодержащих гетероцикл. соединений ацилгликозилгалогенидами и их аналогами.

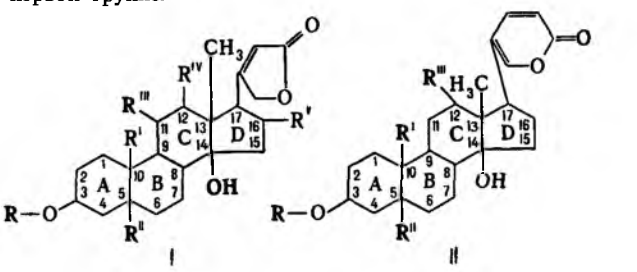
К прир. N-Г. относятся нуклеозиды, нуклеотиды, нуклеиновые к-ты, гликопротеины, нек-рые смешанные биополимеры, в к-рых гликозидная связь соединяет углеводные и пептидные цепи через амидный атом N остатка аспарагина. Многие N-Г. и структурные аналоги нуклеозидов, являясь антиметаболитами нуклеозидов, обнаруживают высокую физиол. активность и используются в кач-ве лек. препаратов, напр. фторафур, цитарабин.

Для S-гликозидов характерны специфич. св-ва, связанные с возможностью окислит.-восстановит. р-ций по атому S. К ним относятся гидрогенолиз над никелем Ренея, окислит. расщепление галогенами, окисление до сульфонов, образование из S-Г. гликозилгалогенидов. Гидролиз S-Г. в отличие от гидролиза О-Г. может протекать в мягких условиях в присут. солей Hg и Cd, что позволяет вести селективную р-цию, не затрагивая О-гликозидные связи молекулы. S-Г., аналогично ароматич. О-Г., получают конденсацией тиолятов щелочных металлов с ацилгликозилгалогенидами. Специфич. методы – конденсация ацилгликозилгалогенидов с тиомочевиной с послед. гидролизом тиурониевой соли и частичный гидролиз диалкилдитиоацеталей сахаров, катализируемый солями Hg.

Лит. Химия углеводов, М, 1967, Бочков А Ф, Афанасьев В А, Заиков Г Е, Образование и расщепление гликозидных связей, М, 1978, Bochkov A F, Zaikov G E, Chemistry of the O-glycosidic bond formation and cleavage, Oxf – N Y, 1979

А Ф Бочков

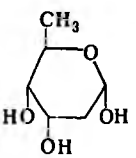
ГЛИКОЗИДЫ СЕРДЕЧНЫЕ, стимулируют сердечную деятельность. Содержатся в растениях разл. родов, в частности наперстянки (Digitalis). Агликоны Г. с. (генины) – производные пергидропента[*a*]фенантрена. По строению заместителя у C_{17} Г. с. делят на карденолиды (общая ф-ла I) и буфадиенолиды (II). Большинство Г. с. принадлежат к первой группе.



I II

R – гликозидная цепь; R^I – CH_3 или кислородсодержащая группа; R^{II}, R^{III}, R^{IV} и R^V – H или OH.

Углеводный компонент (глюкон) присоединен эфирной связью, как правило, по атому C_3 и содержит от одного до пяти моносахаридных звеньев. В зависимости от строения глюкона различают первичные, или генуинные, и вторичные Г. с., образующиеся при ферментативном отщеплении моносахаридов от соответствующих первичных Г. с. К вторичным относятся, в частности, одни из наиб. физиологически активных Г. с. – дигитоксин (т. пл. 233–236 °С) и дигоксин, образующиеся при отщеплении глюкозы соотв. от пурпуреогликозида А и от ланатозида С (в последнем случае отщепляется также ацетильная группа). Дигитоксин [в ф-ле I R – олигосахарид, содержащий 3 остатка *D*-дигитоксозы (см: ф-лу III), $R^I = CH_3$, $R^{II} = R^{III} = R^{IV} = R^V = H$] и дигоксин (в ф-ле I R – остаток *D*-дигитоксозы, $R^I = CH_3$, $R^{IV} = OH$; $R^{II} = R^{III} = R^V = H$) представляют собой карденолиды.



Г. с. оказывают кардиотонич. действие, проявляющееся в замедлении частоты и усилении сердечных сокращений. Механизм этого действия полностью не выяснен. Показано, что Г. с. влияют на биоэнергетику и ф-цию контрактильных белков, на систему обмена электролитов в миокарде, усиливают проникновение в клетки ионов Ca^{2+}. Выделяются Г. с., как правило, почками. Дигитоксин и дигоксин хорошо всасываются в пищеварит. тракте, образуют прочные связи с белками плазмы и оказывают длит. воздействие. Они применяются как лек. ср-ва.

При отравлении Г. с. возникают нарушения деятельности сердца, органов пищеварения, нервной системы и др. Противоядия – унитол, KCl, аспаркам (смесь калиевой и магниевой солей аспарагиновой к-ты), этилендиаминтетраацетат и цитрат Na, антиаритмич. ср-ва.

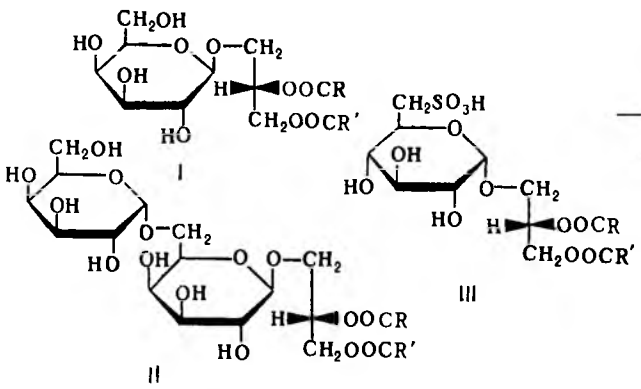
Лит Карденолиды и буфадиенолиды Методы установления строения и справочные данные, Тб, 1975, Гацура В В, Кудрин А Н, Сердечные гликозиды в комплексной фармакотерапии недостаточности сердца, М, 1983

Я.И. Хаджай

ГЛИКОЗИЛДИГЛИЦЕРИДЫ (1,2-диацил-3-гликозил-*sn*-глицерины, 3-гликозиды 1,2-диацил-*sn*-глицерины), соед. общей ф-лы $ROCH_2CH(OR')CH_2OX$, где R и R' – остатки высших жирных к-т, X – остаток моно-, ди-, три- или тетрасахарида.

Г. встречаются в микроорганизмах, высших растениях и нервных тканях млекопитающих. Зеленые растения содержат гл. обр. 3-О-(β-D-галактопиранозил)диацил-*sn*-глицерины и 3-О-[6-О-(α-D-галактопиранозил)-β-D-галактопиранозил]диацил-*sn*-глицерины (соотв. ф-ла I и II), на долю к-рых приходится до 40% суммарных липидов ламелл хлоропластов (в ламеллах находится до 80% Г. растит. клетки) В незначит. кол-ве I присутствует в спинном мозге млекопитающих. В ламеллах высших растений и в фотосинтезирующих микроорганизмах содержится 3-О-(6-сульфо-6-дезокси-α-D-глюкопиранозил)-1,2-диацил-*sn*-глицерин (III). Грамположит. бактерии содержат Г. определенного

строения. Обычно их углеводная часть состоит из остатков глюкозы, галактозы и маннозы (наиб. распространены дигликозилдиглицериды). Грамотрицат. бактерии и актиномицеты синтезируют Г., содержащие уроновые к-ты.



Синтетич. Г.– кристаллич. в-ва, природные – вязкие жидкости, воскообразные или твердые аморфные соединения. Все Г. хорошо раств. в смесях хлороформа с метанолом (2 : 1 или 1 : 1), тетрагликозилдиглицериды образуют гидрозоли. Моно- и дигликозилдиглицериды могут образовывать липосомы. Г. участвуют в фотосинтезе, в частности обеспечивают оптим. пространств. ориентацию молекул хлорофилла. Бактериальные Г. служат биогенетич. предшественниками липотейхоевых к-т, в к-рых они составляют липидную часть.

Биосинтез моногликозилдиглицеридов осуществляется из диглицерида и уридиндифосфатгексозы (УДФ-гексозы). Дальнейшее наращивание углеводной цепи происходит в результате конденсации со след. молекулой УДФ-гексозы. I и II обычно выделяют из листьев шпината, люцерны или из пшеничной муки, III – из люцерны и клевера, др. Г.– из бактерий. Индивидуальные моно- и дигликозилдиглицериды с заданным жирнокислотным составом получают полусинтетич. методом – переацилированием прир. Г. или полным синтезом, основанным на конденсации ацетобромсахаров с разл. производными глицерина или на конденсации последних с ацетилированными ортоэфирами сахаров.

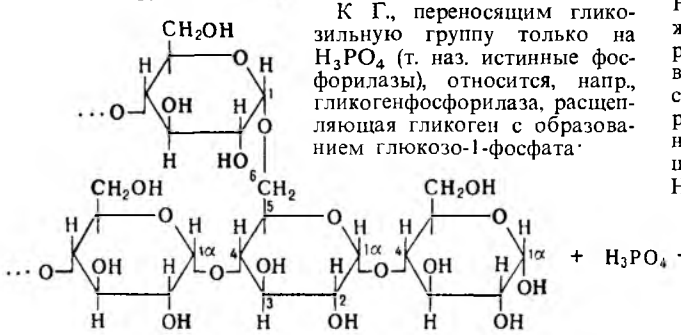
Для проведения количеств. анализа Г. их предварительно деацилируют путем щелочного гидролиза, а образовавшиеся гликозилглицерины в виде пер-О-метильных или триметилсилильных производных определяют с помощью ГЖХ.

Лит Швец В И., «Успехи биологической химии», 1974, т 15, с 166–94, Shaw N, «Bacteriological Reviews», 1970, v 34, № 4, p 365-77, Van Hummel H C, «Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe», 1975, Bd 32, S 267 95

С Г Батраков.

ГЛИКОЗИЛТРАНСФЕРАЗЫ, группа ферментов класса трансфераз, катализирующих перенос гликозильных групп на орто- и пирофосфорную к-ты, олиго- и полисахариды, H_2O или др. акцептор. Делятся на гексозил- и пентозилтрансферазы. Обладают строгой субстратной специфичностью по отношению к донору углевода и к конфигурации синтезируемой связи.

К Г., переносящим гликозильную группу только на H_3PO_4 (т. наз. истинные фосфорилазы), относится, напр., гликогенфосфорилаза, расщепляющая гликоген с образованием глюкозо-1-фосфата·



Фермент специфичен по отношению к α-1 → 4-глюкозидной связи. Существует в активной и неактивной формах. Содержит в кач-ве кофермента пиридоксальфосфат и состоит из 2 или 4 субъединиц (мол. м. каждой 92,5 тыс). Активность гликогенфосфорилазы регулируется внутриклеточными метаболитами: адеиозинмонофосфат ее активирует, а АТФ и глюкозо-6-фосфат ингибируют. Гормональная регуляция активиости фермента осуществляется адреналином и инсулином; действие адреналина сопровождается фосфорилированием и образованием активной гликогенфосфорилазы.

Г., катализирующие перенос остатка моносахарида на пирофосфорную к-ту, используют в кач-ве донора углевода нуклеозидмонофосфат (напр., аденозинмонофосфат) или никотинамидмоионуклеотид. К таким Г. отиосится, напр., пирофосфорилаза, катализирующая перенос остатка сахара с образованием 5-фосфорибозил-1-пирофосфата.

Перенос гликозильных групп на олиго- и полисахариды осуществляется с использованием в кач-ве доноров нуклеозиддифосфатсахаров. Напр., в образовании α-1 → 4-гликозидной связи при синтезе гликогеиа и крахмала под действием гликогенсинтазы происходит перенос глюкозы с уридиндифосфатглюкозы. Этот фермент может фосфорилироваться, превращаясь в менее активную форму, к-рая активируется глюкозо-6-фосфатом.

В синтезе и распаде разветвленных полисахаридов участвуют Г. ветвления. Разветвление молекулы при синтезе гликогена обусловлено действием амило-1,4 → 1,6-трансглюкозилазы, переиосящей остаток сахара из положения 4 в положение 6. В расщеплении участвует глюканветвящая Г. (*Q*-фермент), к-рая переносит трисахаридные фрагменты из положения 4 в положение 6 и гидролитически расщепляет 1 → 6-связи в точках ветвлеиия.

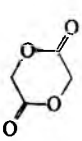
Гетерополисахариды синтезируются путем последоват. действия ряда Г., переносящих определенные остатки моносахаридов.

Биол. значение Г. связано с их участием в синтезе и распаде резервиых полисахаридов (напр., гликогена), в образовании целлюлозы, в-в бактериальной клеточной стеики (напр., муреина), в синтезе протеогликанов (напр., гиалуроновой кислоты и гепарина), липопротеинов, гликопротеинов и др.

Лит Основы биохимии, пер с англ, т 2, М, 1981, с 660–63, Диксои М, Уэбб Э, Ферменты, пер с англ, т 1, М., 1982, с 315–17

П Л Вульфсон

ГЛИКО́ЛЕВАЯ КИСЛОТА́ (гидроксиуксусная к-та) $HOCH_2COOH$, мол. м. 76,05; бесцв. кристаллы с запахом жженого сахара; т. пл. 79–80 °С; d_4^{25} 1,49; K $1{,}48 \cdot 10^{-4}$; хорошо раств. в воде, спирте, эфире. Содержится в незрелом винограде, свекле, сахарном тростнике. Получают: действием азотистой к-ты на аминоуксусную к-ту, осторожным окислением фруктозы; в пром-сти – из хлоруксусной к-ты или ее солей, электролитич. восстановлением щавелевой к-ты, а также р-цией формальдегида с CO и H_2O под давлением в присутствии кислотных катализаторов. Для Г.к. характерны все реакции спиртов и карбоновых кислот. При перегонке в вакууме она образует простейший лактид – гликолид (см. ф-лу).



Окисляется азотной к-той до щавелевой

к-ты. При нагр. с конц. H_2SO_4 дает 1,2,3-триоксан, CO и H_2O.

Применяется Г. к. как протрава при крашении шерсти, заменитель мииер. к-т при дубленин кож, компонент составов для чистки паровых котлов, для травления литографских пластин, компонент ванн при электрополировке стали и меди.

ГЛИКОЛИ (алкандиолы), двухатомные спирты жирного ряда общей ф-лы $C_nH_{2n}(OH)_2$. Группы OH в молекулах могут находиться у одного атома C (геминальные Г.), у соседних атомов (вицинальные) и т.д. Названия Г. производят от названий соответствующих алканов или алкенов и соотв. суффиксов «диол» или «гликоль», напр. $HOCH_2CH_2OH$ – 1,2-этандиол или этиленгликоль, $HOCH_2CH_2CH_2OH$ – 1,3-пропандиол или 1,3-пропиленгликоль (триметилеигликоль).

Наиб. практич. значение имеют *этиленгликоль, пропиленгликоли, бутиленгликоли* и нек-рые их производные, содержащие одну или более простых эфирных групп в молекуле (т. н. полигликоли, напр. *диэтиленгликоль*), высокомолекулярные полиэтиленгликоли (см. *Полиэтиленоксид*).

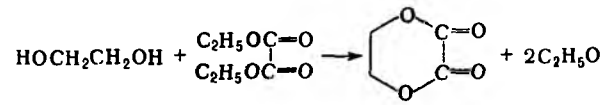
Низшие Г. – бесцв. прозрачные вязкие жидкости (см. табл.) без запаха, имеют сладковатый вкус, гигроскопичны. Наличие в молекуле двух групп OH обусловливает более высокие плотность, вязкость и т-ру кипения Г., чем соответствующих одноатомных спиртов. Геминальные Г. нестойки, напр. метиленгликоль существует только в водных р-рах.

СВОЙСТВА ГЛИКОЛЕЙ

Соединение	Мол. м.	Т. замерзания, °C	Т. кип., °C	d_{20}^{20}	n_D^{20}	Т. всп., °C
Этиленгликоль $HOCH_2CH_2OH$	62,07	– 12,7	197,6	1,116	1,4316	120
Диэтиленгликоль $O(CH_2CH_2OH)_2$	106,12	– 7,8	245,8	1,118	1,4474	135
Триэтиленгликоль $HO(CH_2CH_2O)_3H$	150,18	– 4,3	288	1,126	1,4561	154
Тетраэтиленгликоль $HO(CH_2CH_2O)_4H$	194,2	– 6,2	307,8	1,125	1,4598	174
1,2-Пропиленгликоль $CH_3CH(OH)CH_2OH$	76,10	– 60	187,3	1,034	1,4329	107
1,3-Пропиленгликоль $HOCH_2CH_2CH_2OH$	76,10	– 30	214,8	1,055	1,4389	—
1,2-Бутиленгликоль $CH_3CH_2CH(OH)CH_2OH$	90,12	—	192	1,006	1,4391 (18°C)	40
1,3-Бутиленгликоль $CH_3CH(OH)CH_2CH_2OH$	90,13	– 77	207,5	1,006	1,4410	109
1,4-Бутиленгликоль $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$	90,12	20,2	228	1,017	1,4461	121
1,5-Пентандиол $HOCH_2(CH_2)_3CH_2OH$	104,15	– 15,6	242,4	0,992	1,4489	—

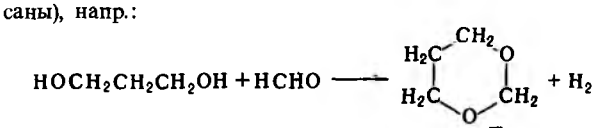
Низшие Г. (C_2–C_7) смешиваются с водой, спиртами, альдегидами, кетонами, к-тами, аминами во всех соотношениях. Г., особенно полигликоли, хорошо растворяют синтетич. смолы, лаки, краски, эфирные масла, каучуки. Ароматич. углеводороды растворяются в Г. ограниченно, предельные алифатич. углеводороды не растворяются. Благодаря водородным связям Г. образуют ассоциаты с водой (гидраты), аминами и др. При образовании гидратов значительно понижается т-ра замерзания водных р-ров Г. На этом св-ве основано применение их как антифризов.

Г. обладают всеми хим. св-вами, характерными для *спиртов*. Гидроксильные группы Г. реагируют независимо друг от друга или одновременно (поэтому иногда образуются соответствующие смеси продуктов). Со щелочными металлами и их гидроксидами Г. образуют гликоляты (напр., $NaOCH_2CH_2ONa$), с одноосновными карбоновыми к-тами, их ангидридами или хлорангидридами – сложные моно- и диэфиры, с двухосновными к-тами и их производными – линейные сложные полиэфиры типа $[—ORO—(O)CR'C(O)—]_n$, с низкомол. двухосновными к-тами или их эфирами – циклич. соединения, напр.:



При действии галогеноводородов Г. легко превращаются в галогенгидрины, напр. при нагр. с HCl 1,2-пропиленгликоля образуется смесь $ClCH_2CH(OH)CH_3$ и $HOCH_2CH(Cl)CH_3$; однако вторая группа OH замещается на галоген труднее (лучше – действием PCl_5 или $SOCl_2$).

С альдегидами и кетонами (кат. – $FeCl_3$, H_3PO_4) Г. дают циклич. ацетали (1,2-Г. – 1,3-диоксоланы, 1,3-Г. – 1,3-диоксаны), напр.:



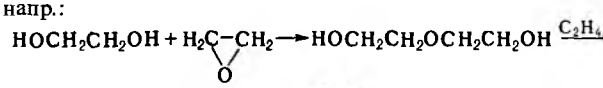
Под действием щелочных катализаторов Г. реагируют с ацетиленом с образованием виниловых и дивиниловых эфиров: напр.:

$$HOCH_2CH_2OH + CH{\equiv}CH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2{=}CHOCH_2CH_2OH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2{=}CHOCH_2CH_2OCH{=}CH_2$$

с акрилонитрилом – моно- или *бис*-цианэтиловых эфиров, напр.:

$$HOCH_2CH_2OH + CH_2{=}CHCN \rightarrow$$
$$\rightarrow HOCH_2CH_2OCH_2CH_2CN \rightarrow$$
$$\rightarrow NCCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2CN$$

с эпоксидами при 140–180 °C – ди-, три- и полигликолей, напр.:



Характер продуктов, образующихся при дегидратации Г., определяется взаимным расположением групп OH в молекуле и условиями р-ции. Так, под действием $ZnCl_2$, разб. H_2SO_4 при слабом нагревании вицинальные Г. превращаются в альдегиды или кетоны, напр.: $HOCH_2CH_2OH \rightarrow$ $\rightarrow CH_3CHO$, 1,2-пропиленгликоль в присут. H_3PO_4 на цеолите при 250 °C – в осн. в CH_3CH_2CHO, *пинаконы* в результате пинаколиновой перегруппировки – в пинаколины. Г. (кроме вицинальных) превращаются в ненасыщ. спирты или диены, напр.:

$$CH_3CH(OH)CH_2CH_2OH \xrightarrow[280\,^\circ C]{Na_3PO_4}$$
$$\rightarrow CH_2{=}CH—CH{=}CH_2 + 2H_2O$$

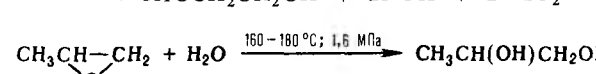
Кислородом Г. окисляются до пероксидов, формальдегида, ацетона, муравьиной к-ты, сложных эфиров и др.; действием $K_2Cr_2O_7$ или $KMnO_4$ – до CO_2 и H_2O.

Осн. методы синтеза Г.:

$$ClCH_2CH_2Cl + Na_2CO_3 + H_2O \xrightarrow{200\,^\circ C;10\ МПа}$$
$$\rightarrow HOCH_2CH_2OH + 2NaCl + CO_2$$

$$HOCH_2CH_2Cl + NaHCO_3 \xrightarrow{110–170\,^\circ C}$$
$$\rightarrow HOCH_2CH_2OH + NaCl + CO_2$$

$$3CH_2{=}CH_2 + 4H_2O + 2KMnO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 3HOCH_2CH_2OH + 2KOH + 2MnO_2$$



Г.– р-рители, пластификаторы. Они применяются также для приготовления антифризов и гидравлич. жидкостей (этилен- и пропиленгликоли), для синтеза эфиров Г., полиэфирных смол, полиуретанов (1,2-пропиленгликоль, 1,4-бутиленгликоль), увлажнения разл. продуктов, напр. табака, казеина, желатины.

Токсичность Г. убывает с увеличением мол. массы.

Лит Дымент О Н, Казанский К С, Мирошников А М, Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена, М, 1976, Kirk-Othmer encyclopedia, 2 ed, v 10, N Y, 1966

Б Б. Чесноков

ГЛИКОЛИЗ (от греч. glykýs – сладкий и lýsis – разложение, растворение, распад), анаэробное (без участия O_2) негидролитич. расщепление углеводов (гл. обр. глюкозы) в цитоплазме под действием ферментов, сопровождающееся синтезом АТФ и заканчивающееся образованием молочной к-ты (см. рис.).

Г. одной молекулы глюкозы м. б. выражен след. ур-нием:

$$C_6H_{12}O_6 + 2H_3PO_4 + 2АДФ \rightarrow$$
$$\rightarrow 2CH_3CH(OH)COOH + 2АТФ - 135\ кДж,$$

где АДФ – аденозиндифосфат. Субстратами Г. кроме глюкозы м. б. другие моносахариды, а также полисахариды. В мышечной ткани, где основной субстрат Г.– гликоген, процесс начинается с р-ции I и наз. гликогенолизом. У растений субстратом для Г. может служить крахмал. Первые этапы Г., спиртового и нек-рых др. видов *брожения* сходны.

Стадии, в к-рых осуществляются необратимые р-ции (II – IV), играют существ. роль в регуляции скорости Г. Наиб. важный регуляторный фермент – фосфофруктокиназа, катализирующая р-цию III; ее активность ингибируется АТФ, НАДН, лимонной и жирными к-тами, стимулируется АДФ и АМФ. Р-ции II и IV катализируются соотв. гексокиназой и пируваткиназой, активность к-рых регулируется адениловыми нуклеотидами, промежуточными продуктами Г. и цикла трикарбоновых к-т. У животных и человека в регуляции Г. принимают участие также гормоны.

В условиях недостаточности кислорода Г.– единств. процесс, поставляющий энергию для осуществления физиол. ф-ций организма. В аэробных условиях Г.– первая стадия окислит. превращения углеводов: в присут. O_2 пировиноградная к-та может подвергаться дальше окислит. декарбоксилированию, а образующаяся уксусная к-та в виде $CH_3C(O)KoA$ (КоА – остаток кофермента А) полностью окисляться до CO_2 и воды в цикле трикарбоновых к-т.

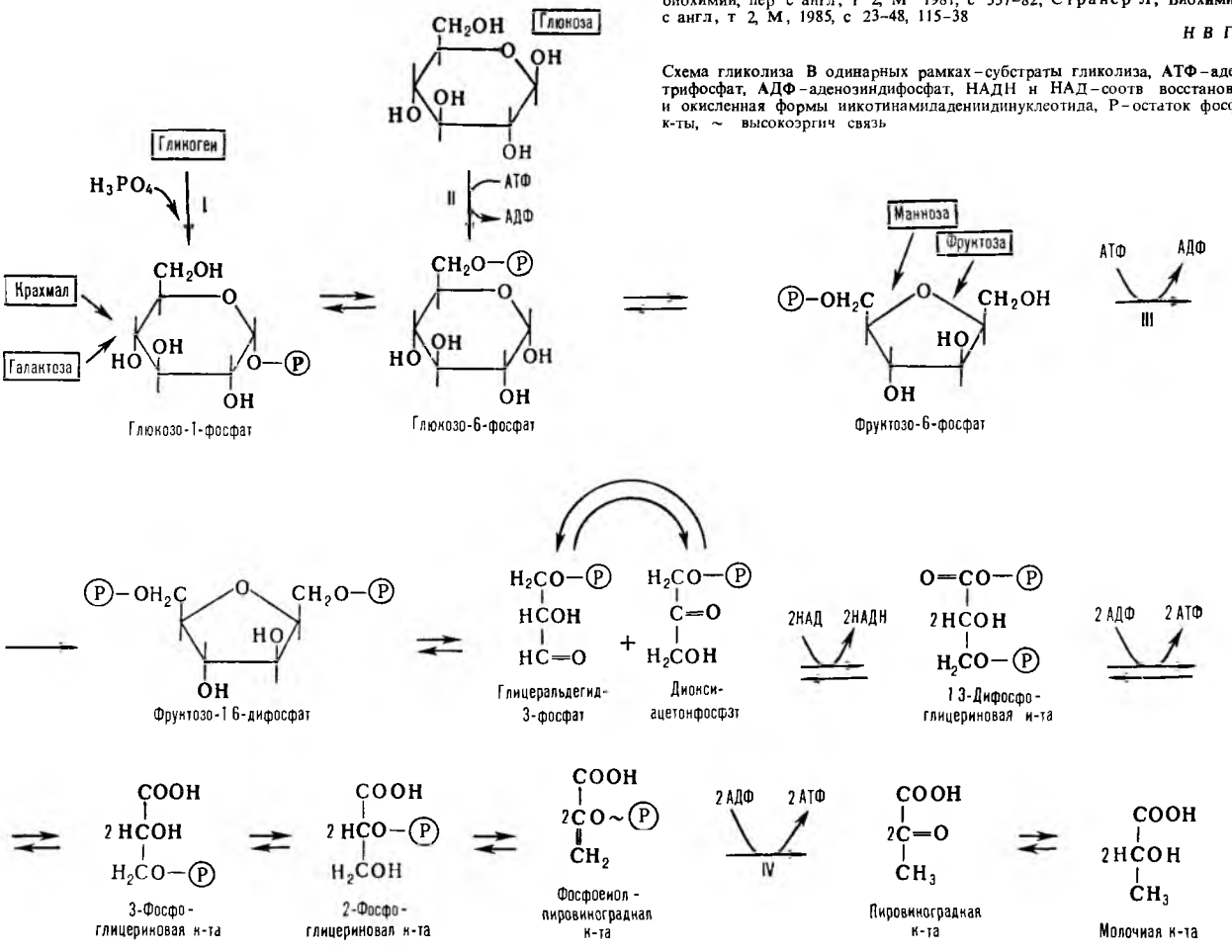
Интенсивный Г. происходит в скелетных мышцах, где он поставляет энергию для мышечных сокращений, а также в печени, сердце, мозге животных и человека. В клетках осуществляется тонкая регуляция окислит. и аиаэробного обмена Подавление Г. дыханием в присут. O_2 (эффект Пастера) обеспечивает клетке наиб. экономный механизм образования богатых энергией соединений. В тканях, где такой эффект отсутствует (напр., в эмбриональных и опухолевых), Г. протекает очень активно. В нек-рых тканях с интенсивным Г. наблюдается подавление тканевого дыхания (эффект Крабтри).

Г.– простейшая форма биол. механизма аккумулирования энергии углеводов в АТФ. Считают, что он возник в период, когда в атмосфере Земли не было O_2. При энергетически более выгодном аэробном окислении из одной молекулы глюкозы образуется 38 молекул АТФ.

Лит Мецлер Д, Биохимия, пер с англ, т 2, М, 1980, с 335–38 Основы биохимии, пер с англ, т 2, М 1981, с 557–82, Страйер Л, Биохимия, пер с англ, т 2, М, 1985, с 23–48, 115–38

Н В Гуляева

Схема гликолиза В одинарных рамках – субстраты гликолиза, АТФ – аденозинтрифосфат, АДФ – аденозиндифосфат, НАДН и НАД – соотв восстановленная и окисленная формы никотинамидадениидинуклеотида, Р – остаток фосфорной к-ты, ~ высокоэргич связь



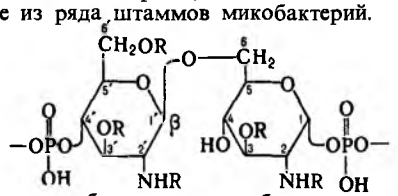
ГЛИКОЛИПИ́ДЫ (от греч. glykýs – сладкий и *липиды*), соед., построенные из липидного и углеводного фрагментов, соединенных ковалентной связью. Г. широко распространены в природе (они обнаружены в животных, растениях и микроорганизмах) и охватывают разнородные по структуре соединения.

В зависимости от природы липидной части Г. можно разделить на четыре группы: 1) *гликозилдиглицериды*, липидная часть к-рых представляет собой остаток глицерина, ацилированный в положения 1 и 2 высшими жирными к-тами; 2) *гликосфинголипиды*, в к-рых липидным фрагментом является церамид – остаток высшего аминоспирта (сфингозинового основания), N-ацилированного высшей жирной к-той; 3) полипренилфосфатсахара, у к-рых липидная часть молекулы представляет собой остаток полипренола $H(CH_2C(CH_3)=CHCH_2)_nOH$; 4) Г. микроорганизмов, в состав к-рых входят остатки высших жирных к-т, ацилирующих остатки сахаров или неуглеводных компонентов молекулы.

Подавляющее большинство Г. относятся к первым двум группам и являются важными компонентами мембран (см. также *Ганглиозиды*, *Цереброзиды*, *Фосфоинозитиды*).

Полипренилфосфатсахара – промежут. соединения при переносе остатков моно- или олигосахаридов на строящуюся углеводную цепь при биосинтезе полисахаридов и др. углеводсодержащих биополимеров (напр., гликопротеинов, липополисахаридов). Углеводный фрагмент связан с остатком полипренола через остаток фосфорной или пирофосфорной к-ты. В клетках эукариот полипренолы содержат от 14 до 24 изопреновых единиц, из к-рых концевая, несущая группу OH, является насыщенной (долихолы), а бактериальные – 10–12 единиц, среди к-рых нет насыщенных. В полипренилмонофосфатах углеводная часть обычно представляет собой остаток маннозы или глюкозы, в полипренилпирофосфатах – остаток глюкозы, галактозы или N-ацетилглюкозамина, а в нек-рых случаях – остаток олигосахарида.

Г. микроорганизмов включают обширную группу соед., сильно различающихся по строению и св-вам. Примером является липид А – компонент *липополисахаридов* грамотрицат. бактерий, отвечающий за их эндотоксич. св-ва. Осиовное структурное звено липида А в большинстве случаев представляет собой β-1→6-связанный дисахарид D-глюкозамина, фосфорилированный в положения 1 и 4′ (см. ф-лу, R – остаток высшей жирной к-ты – обычно β-гидрокситетрадекановая, гидроксигруппа к-рой, в свою очередь, *м. б. ацилирована*). *Др. примером Г. микроорганизмов* являются О-ацилированные остатками миколевой к-ты моно-, ди- и полисахариды, а также гликолипопептиды, выделенные из ряда штаммов микобактерий.

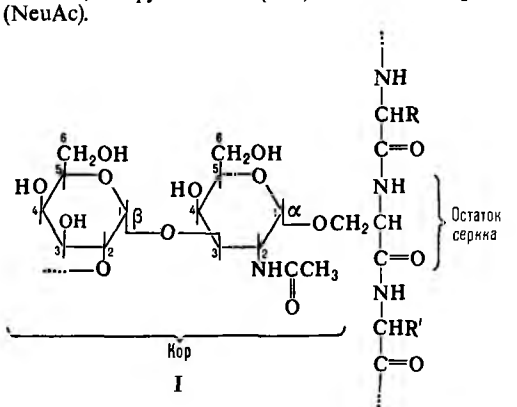


Несмотря на большое разнообразие структур, Г. обладают нек-рыми общими св-вами. Г. являются ПАВ. Благодаря присутствию длинных алифатич. цепочек, они могут раств. в нек-рых орг. р-рителях (напр., в бутаноле, смеси хлороформа и метанола), а наличие углеводной части придает им р-римость в воде, возрастающую с увеличением длины углеводной цепи. Выбор способов выделения Г. из ткани и разделение их на классы зависит от полярности исследуемых Г.

Лит Жукова И Г, Смирнова Г П, «Успехи биологической химии», 1968, т 9, с 220–44, Sweeley C, Siddiqui B, «Glycoconjugates», 1977, № 1, p 459–540, Sweeley C, Cell surface glycolipids, Wash, 1980 (ACS Symposium, Series 128) *Г П Смирнова*

ГЛИКОПРОТЕИ́НЫ (гликопротеиды), соед, в молекулах к-рых остатки олиго- или полисахаридов ковалентно связаны (О- или N-гликозидными связями) с полипептидными цепями белка. Г. широко распространены в природе. К ним относятся важные компоненты сыворотки крови (иммуноглобулины, трансферииы и др.), групповые в-ва крови, определяющие групповую принадлежность крови человека и животных, антигены мн. вирусов (гриппа, кори, энцефалита и др.), нек-рые гормоны, лектины, ферменты.

В образовании О-гликозидной углевод-белковой связи участвуют гидроксиаминокислоты; известны комбинации галактоза (Gal) – гидроксилизин, галактоза или арабиноза – гидроксипролин, но чаще в узле углевод-белковой связи находятся серин или треонин. Известно присоединение остатков N-ацетилглюкозамина (GlcNAc), маннозы (Man) и галактозы к серину, фукозы (Fuc) – к треонину, однако подавляющее большинство таких Г. содержит в узле углевод-белковой связи один и тот же дисахаридный фрагмент (т. наз. кор, или стержень), к-рый состоит из остатков галактозы и N-ацетилгалактозамина (GalNAc) и имеет строение Galβ1—3GalNAcα1 – (цифры обозначают номера атомов С в моносахаридах, участвующих в образовании гликозидных связей, греч. буквы – конфигурацию аномерного атома С). *Кор связан с атомом* О *гидроксильной* группы остатка серина или треонина (см., напр., ф-лу I). В состав углеводных цепей таких Г. входят также остатки N-ацетилглюкозамина, L-фукозы и (или) N-ацетилнейраминовой к-ты (NeuAc).



I

Усложнение углеводной цепи О-гликозилпротеинов происходит в результате присоединеиия к кору остатков N-ацетиллактозамина Galβ1—4GlcNAcβ1—; на конце углеводных цепей находятся обычно остатки фукозы или N-ацетилнейраминовой к-ты. Так, октасахарид, выделенный из групповых в-в крови, имеет вид:

$$\begin{matrix}\text{Fucα1—2Galβ1—4GlcNAcβ1} \diagdown {}^{3} \\ \text{Fucα1—2Galβ1—4GlcNAcβ1} \diagup {}_{6}\end{matrix}\text{Galβ1—3GalNAcα1—}$$

В более сложном олигосахариде, выделенном из этого же источника, дополнит. остаток N-ацетиллактозамина связан с остатком N-ацетилгалактозамина:

$$\begin{matrix}\text{Fucα1—2Galβ1—4GlcNAcβ1} \diagdown {}^{3} \\ \text{Fucα1—2Galβ1—4GlcNAcβ1} \diagup {}_{6}\end{matrix}\begin{matrix}\text{Galβ} \\ {}_{1} \\ | \\ {}_{3}\end{matrix}$$

$$\text{Galβ1—4GlcNAcβ1—6GalNAcα1—}$$

Такие сложные олигосахаридные цепи обнаружены гл. обр. в групповых в-вах крови. Структура углеводных цепей из др. источников м. б. выражена общей ф-лой:

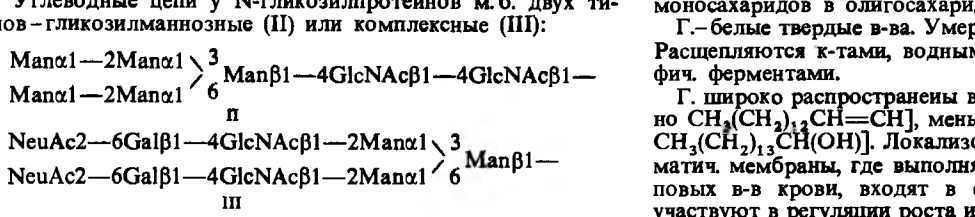
$$\text{R—Galβ1—3GalNAcα1—}\begin{matrix}\\ | \\ \text{R′}\end{matrix}$$

где R и R′ – фукоза и (или) N-ацетилнейраминовая к-та Полипептидные цепи О-гликозилпротеинов, в отличие от обычных белков, сильно обогащены остатками серина и треонина.

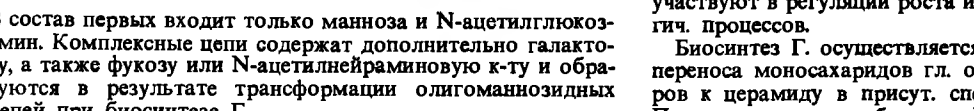
В Г., у к-рых углеводная и полипептидная цепи соединены N-гликозидными (гликозил-амидиыми) связями (N-гликозилпротеиины), остаток N-ацетилглюкозамиина связан с атомом N амидиой группы остатка аспарагина в полипептидной цепи. В этом случае кор углеводиой цепи Г.–пентасахарид:



Углеводные цепи у N-гликозилпротеинов м. б. двух типов – гликозилманнозные (II) или комплексные (III):



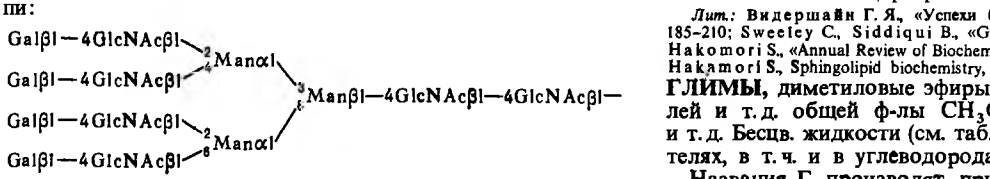
II



III

В состав первых входит только манноза и N-ацетилглюкозамин. Комплексные цепи содержат дополнительно галактозу, а также фукозу или N-ацетилнейраминовую к-ту и образуются в результате трансформации олигоманнозидных цепей при биосинтезе Г.

Ветвление углеводных цепей в O- и N-гликозилпротеинах осуществляется присоединением к кору нескольких остатков N-ацетиллактозамина, в зависимости от числа остатков к-рого образуются углеводные цепи, содержащие 2, 3 или 4 ветви, или антенны. Напр., в состав т. наз. α-кислого Г. сыворотки крови входят четырехантенные углеводные цепи:

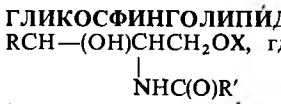


Полипептндная цепь N-гликозилпротеинов по составу аминокислот не отличается от обычных сывороточных белков.

Г. пов-сти клеток ответственны за межклеточные взаимод. и р-цин клетки с внеш. средой. Биол. специфичность O-гликозилпротеинов находится обычно в зависимости от структуры углеводной компоненты молекулы. За биол. специфичность N-гликозилпротеинов (напр., иммуноглобулинов, антигенов вирусов) ответственна в осн. белковая компонента молекулы, а углеводные цепи участвуют гл. обр. в формировании и поддержании необходимой конформации молекулы.

Лит.: Гликопротеины, пер. с англ., т. 1–2, М., 1969; Деревицкая В. А., «Биоорганическая химия», 1983, т. 9, № 5, с. 581–615; ее же, в кн.: Прогресс химии углеводов, М., 1985, с. 97–125; Хьюз Р., Гликопротеины, пер. с англ., М., 1985; Sharon N., Lis H., в кн.: Proteins, ed. by H. Neurath, R. Hill, v. 5, N.Y., 1982, p. 1–144. *В. А. Деревицкая.*

ГЛИКОСФИНГОЛИПИДЫ, липиды общей ф-лы



(могут содержать гидроксигруппу) с 13–24 атомами С; X – остаток углевода. В зависимости от структуры X делятся на нейтральные (моно- и олигогликозилцерамиды), к-рые содержат в молекуле нейтральные сахара и N-ацетиламиносахара, и кислые (*ганглиозиды* и сульфогликозилцерамиды), содержащие в углеводном остатке карбоксильные группы или остаток серной к-ты.

Название Г. по правилам ИЮПАК определяется углеводной частью молекулы. Так, соед. ф-лы I (Y = H, в общей ф-ле X – остаток ганглиотетраозы) наз. ганглиотетраозилцерамидом и обозначается $GgOse_4Cer$, где GgOse – олигосахаридиая цепь, Cer – остаток церамида (в общей ф-ле X = H); цифра в ниж. индексе показывает кол-во остатков моносахаридов в олигосахаридной цепи.

Г. – белые твердые в-ва. Умеренно раств. в орг. р-рителях. Расщепляются к-тами, водными р-рами щелочей и специфич. ферментами.

Г. широко распространеиы в животных тканях [R – обычно $CH_3(CH_2)_{12}CH{=}CH$], меньше – в растениях [R – гл. обр. $CH_3(CH_2)_{13}CH(OH)$]. Локализованы в осн. на пов-сти плазматич. мембраны, где выполняют ф-ции антигенов и групповых в-в крови, входят в состав рецепторов, а также участвуют в регуляции роста и адгезии клеток и иммунологич. процессов.

Биосинтез Г. осуществляется в аппарате Гольджи путем переноса моносахаридов гл. обр. от уридиндифосфатсахаров к церамиду в присут. специфич. гликозилтраисфераз. При нарушении метаболизма Г. из-за отсутствия в лизосоме иек-рых гликозидаз возникают болезни (сфиголипидозы), обусловленные повыш. содержанием в оргаиизме определенных Г., иапр. при болезни Гоше – глюкозилцерамида, при болезни Фабри – дигалактозилглюкозилцерамида. В препаративных кол-вах Г. получают из прир. источников. См. также *Цереброзиды.*

Лит.: Видершайн Г. Я., «Успехи биологической химии», 1977, т. 18, с. 185–210; Sweeley C., Siddiqui B., «Glycoconjugates», 1977, v. 1, p. 459–540; Hakomori S., «Annual Review of Biochemistry», 1981, v. 50, p. 733–64; Kanfer J., Hakamori S., Sphingolipid biochemistry, N.Y., 1983. *Э. В. Дятловицкая.*

ГЛИМЫ, диметиловые эфиры моно-, ди-, триэтиленгликолей и т. д. общей ф-лы $CH_3O(C_2H_4O)_nCH_3$, где $n = 1,2,3$ и т. д. Бесцв. жидкости (см. табл.); раств. в воде и орг. р-рителях, в т. ч. и в углеводородах.

Названия Г. производят, прибавляя к слову «глим» приставку, обозначающую исходный этиленгликоль, напр. моно-, ди- или триглим – соотв. диметиловые эфиры моно-, ди- или триэтиленгликоля.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ГЛИМОВ

Соединение	Мол. м.	Т-ра замерзания, °C	Т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	η при 20°C, мПа·с
Моноглим (глим) $CH_3OC_2H_4OCH_3$	90,12	– 69	85,2	0,8683	1,3792	1,1
Диглим $CH_3O(C_2H_4O)_2CH_3$	134,18	– 68	162	0,9451	1,4097	1,089
Триглим $CH_3O(C_2H_4O)_3CH_3$	178,23	– 46	216	0,9862	1,4233	—
Тетраглим $CH_3O(C_2H_4O)_4CH_3$	222,28	– 29,7	275,8	1,0132	—	4,05

Ввиду прочности связи C—O Г. малореакционноспособны. Однако моноглим легко окисляется.

Получают Г. метилированием монометиловых эфиров этиленгликолей, напр. диметилсульфатом, или их алкоголятов метилгалогенидом. Наиб. значение имеет диглим. Его производят в пром-сти нагреванием метанола, β, β′-дихлордиэтилового эфира (хлорекса) в присут. щелочи при 60 °C; диглим-сырец отделяют и подвергают ректификации. Г. – инертные высококипящие р-рители.

Т. всп. в открытом тигле 1 °C (моноглим), 67,2 °C (диглим) и 111 °C (триглим).

Б. Б. Чесноков.

ГЛИ́НЫ, тонкодисперсные несцементированные осадочные горные породы, состоящие в осн. из глинистых минералов. К *последним относятся каолинит* $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ и близкие к нему по строению диккит и накрит; галлуазит $(H_2O)_4[Al_2(Si_2O_5)(OH)_4]$; гидромусковит (иллит) $K_x(H_2O)_x[Al_2(AlSi_3O_{10})(OH)_{2-x}\cdot(H_2O)_x]$; монтмориллонит и др. Все эти минералы обладают слоистой структурой.

К Г. относят породы, состоящие более чем на 50% по массе из частиц размером до 0,01 мм. Главные химические компоненты – SiO_2 (30–70%), Al_2O_3 (10–40%) и H_2O (5–10%); в меньших количествах содержатся Fe_2O_3, FeO, TiO_2, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, CO_2. Все Г., кроме «сухарных» (флинтклеев), способны давать с водой пластичную массу, которая после высыхания сохраняет приданную ей форму, а после обжига приобретает твердость камня.

Образование Г. идет гл. обр. в результате физ.-хим. разложения горных пород. Нек-рые Г. (в частности, бентонитовые) образуются при преобразовании исходного материала на месте, напр. при подводном разложении вулканич. пеплов и туфов. Подвергаясь метаморфизму (высокотемпературному воздействию и уплотнению) в толще земной коры, Г. теряют способность образовывать с водой пластичную массу, превращаясь в глинистые сланцы и др. глинистые плотные породы.

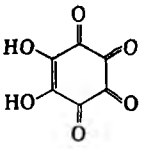
Важнейшие характеристики Г.– пластичность, воздушная и огневая усадки, пористость, огнеупорность, спекание, гигроскопичность и набухание, способность к сорбции, связующая способность, вспучивание, зыбкость, гидрофильность. Пластичность Г. *увеличивается с ростом степени* дисперсности и кол-ва глинистых минералов. Кроме того, она зависит от минер. состава. Огнеупорность определяется т-рой плавления, к-рая варьирует от 1350 °С (легкоплавкие Г.) до 1700 °С и выше (высокоогнеупорные) и повышается с увеличением концентрации Al_2O_3 и уменьшением содержания щелочных и щел.-зем. элементов. Гигроскопичность и способность к набуханию определяются способностью глинистых минералов распадаться на мельчайшие частицы при смачивании их водой и др. жидкостями, что объясняется проникновением жидкостей между плоскостями кристаллич. решетки. При этом слои минералов м. б. разделены практически любым кол-вом воды. Способность к сорбции проявляется в поглощении не только воды, но и *катионов, анионов, орг. в-в.* Напр., бентонитовые Г. монтмориллонитового состава поглощают $(4–15)\cdot10^{-2}$ г/моль катионов и $(2–3)\cdot10^{-2}$ г/моль анионов. Для повышения пористости и вспучивания, т.е. *способности при обжиге* увеличиваться в объеме, в Г. добавляют орг. в-ва (напр., мазут).

Каолинитовые Г., отличающиеся высокой пластичностью и малым содержанием Fe, используют в произ-ве шамотных огнеупоров, фарфора, фаянса, кислотоупорных материалов. Бентонитовые Г., наз. также сукновальными, применяют для обезжиривания сукон, приготовления буровых р-ров, железнорудных окатышей, очистки нефтепродуктов, вин и отработанного трансформаторного масла, изготовления формовочных смесей в металлургии, в произ-ве керамзита, в ирригац. стр-ве (для уменьшения фильтрации вод). Г.– основная составная часть почв, а также минер. пигментов – железистых охр, умбр, волконскоита и др.

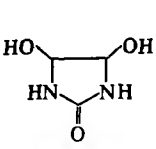
С Д Минеев

ГЛИОКСА́ЛЬ (этандиал, диформиль, щавелевый альдегид) O=CHCH=O, мол. м. 58,04; желтые кристаллы с *запахом* формалина; т пл 15 °С, т. кип. 51 °С; d_4^{20} 1,14, n_D^{20} 1,3826; раств. в орг р-рителях и воде, образует гидрат $(HO)_2CHCH(OH)_2$. В присут. следов влаги жидкий Г. превращ в твердый полимер, к-рый разлагается до мономера при перегонке над P_2O_5.

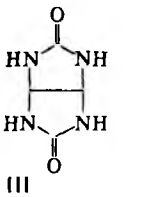
Г. окисляется воздухом в присут. K_2CO_3 в родизоновую к-ту (ф-ла I), H_2O_2 и кислым р-ром $KMnO_4$ – в муравьиную к-ту, щелочным – в щавелевую. При каталитич. восстановлении над Pd/C при 60 °С образует этиленгликоль. Со спиртами в присутствии минеральных кислот дает моно- и диацетали, с мочевиной при комнатной температуре – 4,5-дигидроксиимидазолидон (ф-ла II) и глиоксальуреид (ф-ла III), с тиомочевиной в разбавленных HCl – глиоксальтиоуреид.



I



II



III

При взаимод. с водным р-ром аммиака и CH_2O образует имидазол, с ароматич. 1,2-диаминами – производные пиразина. При кипячении со щелочами превращ. в гликолевую и щавелевую к-ты.

Г. *получают* из этиленгликоля – окислением в паровой фазе или дегидрогенизацией над медным катализатором; из тетрахлорэтана и H_2SO_4 – через глиоксальсульфат с послед. гидролизом; из ацетальдегида или паральдегида – окислением HNO_3 на угле или силикагеле при 15–25 °С; кипячением паральдегида с SeO_2 в диоксане в присут. 50%-ной CH_3COOH.

Г.– текстильно-вспомогательное вещество, придающее несминаемость хлопчато-бумажным и вискозным материалам; гидрофобизирующий компонент составов для пропитки бумаги и кожи. Г. и глиоксальсульфат используются для получения кубовых красителей. Г. раздражает кожу.

Лит. Синтезы органических препаратов, пер с англ, т 3, М, 1952, с 106–108, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 11, N Y, 1978, p 946, Chemistry of carbon compounds, ed by E. Rodd, v 1, pt a, Amst, 1952, p 715

И В Хвостов

ГЛИОКСИЛА́ТНЫЙ ЦИКЛ, циклич. ферментативный процесс, в к-ром происходит превращ. уксусной к-ты в виде ацетилкофермента А ($CH_3C(O) \sim SKoA$) в ди- и трикарбоновые к-ты, а промежут. продуктом является глиоксиловая к-та (см. рис. на стр. 584). Осуществляется в прорастающих семенах масличных растений, а также у нек-рых микроорганизмов (бактерий и плесневых грибов), растущих на среде, которая в качестве единственного источника углерода содержит CH_3COOH; у микроорганизмов функционирует наряду с циклом трикарбоновых к-т (ЦТК).

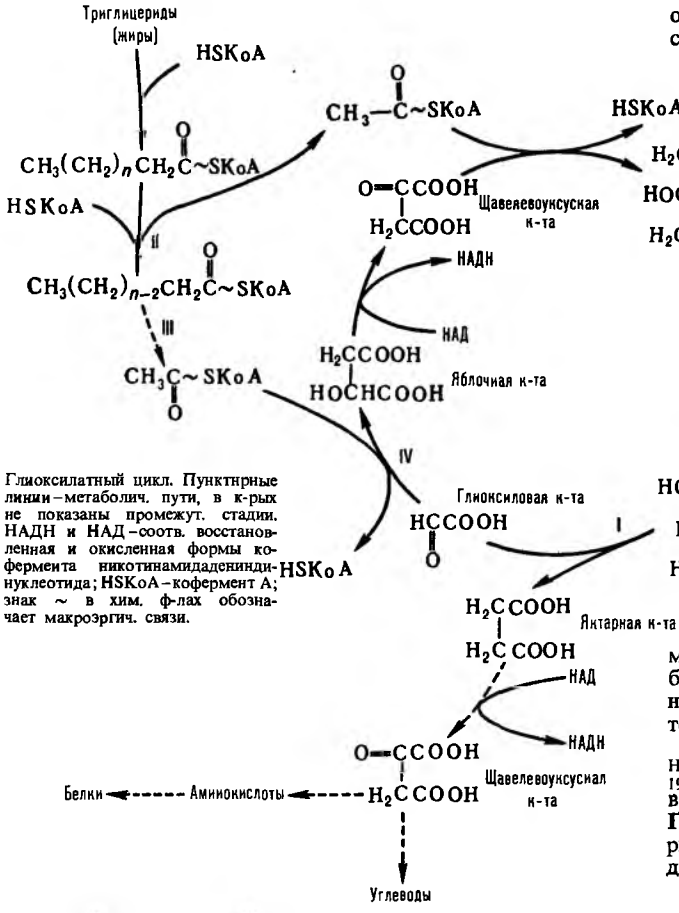
Г. ц. локализован в высокоспециализированных субклеточных структурах – глиоксисомах. Образующаяся в них в результате р-ции I глиоксиловая к-та вовлекается снова в цикл, а второй продукт этой р-ции (янтарная к-та) не м. б. использован глиоксисомами и передается в митохондрии, где происходит его окисление до щавелевоуксусной к-ты Р-ции Г. ц. лежат в основе превращения запасного жира в углеводы (см. *Глюконеогенез*). В результате β-окисления жирных к-т (р-ции II, III) образуется ацетилкофермент А, необходимый для функционирования Г. ц.

При каждом обороте Г. ц. образуется по одной молекуле янтарной к-ты и НАДН (восстановленная форма кофермента *никотинамидадениндинуклеотида*). Таким образом, Г. ц. поставляет для разл. биосинтетич. процессов четырехуглеродные промежут. продукты и энергию, запасенную в НАДН.

Г. ц. рассматривают как видоизмененный ЦТК Последний отличается от Г. ц. отсутствием р-ций I и IV, к-рые в Г. ц. катализируются соответствующими ферментами изоцитрат-лиазой и малат-синтазой, у высших растений эти ферменты одновременно присутствуют только в тех тканях, где функционирует Г. ц. Остальные р-ции Г. ц катализируются теми же ферментами, что и соответствующие р-ции ЦТК.

Лит Кретович В Л, Биохимия растений, М, 1980, Beevers H, в кн The biochemistry of plants A comprehensive treatise, v 4, N Y–[a o], 1980, p 117–30

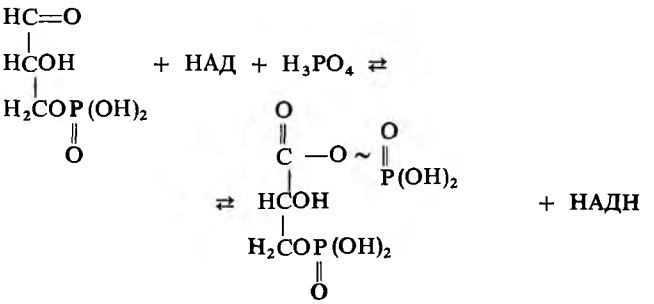
В.Д Цыдендамбаев



Глиоксилатный цикл. Пунктирные линии – метаболич. пути, в к-рых не показаны промежут. стадии. НАДН и НАД – соотв. восстановленная и окисленная формы кофермента никотинамидадениндинуклеотида; HSKoA – кофермент А; знак ~ в хим. ф-лах обозначает макроэргич. связи.

ГЛИФТА́ЛЕВЫЕ СМО́ЛЫ, см. *Алкидные смолы.*

ГЛИЦЕРАЛЬДЕГИДФОСФАТДЕГИДРОГЕНА́ЗА [D-глицеральдегид-3-фосфат : НАД оксидоредуктаза (фосфорилирующая)], фермент класса оксидоредуктаз, катализирующий одну из важнейших р-ций гликолиза – фосфорилирование глицеральдегид-3-фосфата:



где НАД и НАДН – соотв. окисленная и восстановленная формы кофермента никотинамидадениндинуклеотида. Р-ция осуществляется в две стадии: 1) окисление 3-фосфоглицеринового альдегида, сопровождающееся ацилированием группы SH фермента и образованием комплекса Г. с НАДН; 2) перенос 3-фосфоглицерильного остатка на фосфорную к-ту. Энергия, высвобождающаяся на первой стадии, идет на образование макроэргич. связи (обозначена знаком ~) в 1,3-дифосфоглицериновой к-те.

Молекула Г. состоит из четырех одинаковых субъединиц (мол. масса каждой ок. 40 тыс.), состоящих из двух доменов – связывающего НАД и каталитического. Активный центр локализован на границе между ними и формируется остатками цистеина в положении 149, считая от N-конца субъединицы (образует ковалентное промежут. соед. с субстратом), гистидина 176 (играет роль кислотно-основного катализатора), треонина 181 и 179 (участвуют в связывании остатка фосфорной к-ты). Связь фермента с НАД обусловлена его взаимод. с аспарагиновой к-той 32 и аргинином 10. Нарушение межсубъединичных контактов не лишает Г. активности: наряду с тетрамером активны также тример, димер и мономер. Субъединицы неэквивалентны в отношении прочности связывания НАД и реакц. способности цистеина 149. Оптим. каталитич. активность Г. из мышц кролика проявляется при pH 8,6–8,9. Изоэлектрич. точка (p*I*) 8,3.

Г. содержится во всех организмах. На ее долю в мышце приходится ок. 10% от массы всего р-римого белка, а в дрожжах – 20%. Ингибиторы Г. – ионы тяжелых металлов, адениловые мононуклеотиды и нек-рые ароматич. соед., способные вытеснять НАД из молекулы фермента.

Лит.: Муронец В. И. [и др.], «Биохимия», 1982, т. 47, № 6, с. 977–86; Harris Y. L., Waters M., в кн.: Enzymes, 6 ed., ed. by P. D. Boyer, v. 13, N. Y., 1976, p. 1–49; Huang C. Y., Rhee S. G., Chock P. B., «Annual Review of Biochemistry», 1982, v. 51, p. 935–71.

Н. К. Наградова.

ГЛИЦЕРИДЫ (ацилглицерины), сложные эфиры глицерина и орг. или минер. к-т. Различают моно- (ф-ла I), ди- (II и III) и триглицериды (IV) (см. табл.):

$ROCOCH_2\overset{\alpha}{C}HOH\overset{\alpha}{C}H_2OH$ (I)

$ROCOCH_2CHOHCH_2OCOR'$ (II)

$ROCOCH_2CHOCOR'CH_2OH$ (III)

$ROCOCH_2CHOCOR'CH_2OCOR''$ (IV)

При гидролизе Г. сначала омыляется кислотный остаток у углеродного атома в β-положении; это дает возможность получать α-моноглицериды из α, β-диглицеридов и α, α′-диглицериды из триглицеридов. Кислотные остатки Г. в присут. к-т претерпевают внутри- или межмолекулярную миграцию. Так, β-моноглицерид и α, β-диглицериды легко перегруппировываются в моно- и диглицериды с кислотными остатками у α и α′ атомов углерода. При получении Г. этерификацией глицерина кислотные остатки присоединяются сначала ко вторичным атомам углерода, а затем – к третичному. Триглицериды карбоновых к-т C_4-C_{18} – составная часть растит. масел и животных жиров. В пром-сти триглицериды высших карбоновых к-т выделяют фракц. кристаллизацией прир. жиров. Моноглицериды получают взаимод. триглицеридов с глицерином (образующиеся продукты содержат примеси ди- и триглицеридов):

$$ROCOCH_2CHOCORCH_2OCOR \xrightarrow{CH_2OHCHOHCH_2OH} \rightarrow CH_2OHCHOHCH_2OCOR$$

Триглицериды карбоновых к-т C_2-C_4, напр. триацетин, трипропионин, трибутирин, получают этерификацией соответствующих к-т глицерином. При соотношениях глицерин : к-та, составляющих 1 : 1 или 1 : 2, образуются соотв. моно- или дипроизводные. Г. также м. б. получены взаимод. хлоргидрина глицерина с солями щелочных металлов соответствующих карбоновых к-т.

Г. стеариновой, олеиновой, пальмитиновой к-т – эмульгаторы и стабилизаторы пищ. жиров, косметич. кремов, фар-

мацевтич мазей, пластификаторы и смазки, компоненты составов для аппретирования бумаги, волокон, сырье для получения мыла и высших карбоновых к-т. Г. низших карбоновых к-т – пластификаторы эфиров целлюлозы, р-рители глифталевых смол, шеллака, эфиров целлюлозы. Глицеромоноацетат – эмульгатор в пищ. пром-сти, желатинирующий агент ВВ. Триглицерид азотной к-ты (*нитроглицерин*) – лек. препарат, компонент ВВ.

Лит. Гринберг Г., Щепаньская Г, Модифицированные жиры, пер с польск, М, 1973

Ф А Чернышкова

СВОЙСТВА ГЛИЦЕРИДОВ

Соединение	Т пл, °С	Т кип, °С/мм рт ст	d_4^{20}	n_D^{20}	Р-римость*		
					в воде	в спирте	в эфире
Глицерилмоноацетат (моноацетин)	—	126–131/3	1,2060	1,4157	+	+	±
Глицерилдиацетат (диацетин)	– 30	280/760	1,178 (15°С)	1,437–1,4415	+	+	+
Глицерилтриацетат (триацетин)	– 78	176/40 258–260	1,160	1,4312	±	±	±
Глицерилпропионат (трипропионин)	< – 50	177–182/20	1,078	1,4310	0,313**	+	+
Глицерилбутират (трибутирин)	< – 75	315/760 190/15	1,035	1,4359	0,010**	+	+
Глицерилмонолаурат (монолаурин)	54 55	—	0,980	—	—	+	+
Глицерилпальмитат (трипальмитин)	65,5	310–320	0,8752 (70°С)	1,4381 (80°С)	—	+	+
Глицерилмоностеарат (моностеарин)	58–59	—	0 9841	—	—	±	+
Глицерилтристеарат (тристеарин)	55	—	0,943 (65°С)	1,4385 (80°С)	—	±	–
Глицерилмоноолеат	14–19	238–240/3–4	0,947	1,46262 (40°С)	—	+	+
Глицерилтриолеат (триолеин)	– 5	235–240/18	0,915	1,4561 (60 С)	—	±	+
Глицерилмонорицинолеат	< 5	—	1,010	—	—	+	+

* Знак «+» означает, что Г растворим, знак «±» – плохо растворим, знак «–» – нерастворим

** Р-римость в % по массе

ГЛИЦЕРИН (от греч. glykerós – сладкий) (1,2,3-пропантриол) $CH_2OHCHOHCH_2OH$, мол. м. 92,09; бесцв. вязкая жидкость сладкого вкуса без запаха; т. пл. 17,9 °С, т. кип. 290 °С (со слабым разложением); d_4^{20} 1,260, n_D^{20} 1,4740; η 1450 мПа·с (20 °С), 280 мПа·с (40 °С); γ 63 мН/м (20 °С); $\Delta H^0_{пл}$ 18,49 Дж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 76,13 Дж/моль (195 °С), $\Delta H^0_{обр}$ – 659,76 Дж/моль; S^0_{298} 204,89 Дж/(моль·К). Смешивается в любых соотношениях с водой, этанолом, метанолом, ацетоном, не раств. в хлороформе и эфире, раств. в их смесях с этанолом. Поглощает влагу из воздуха (до 40% по массе). При смешении Г. с водой выделяется тепло и происходит контракция (уменьшение объема); глицерино-водные р-ры замерзают при низких т-рах, напр. смесь, содержащая 66,7% Г., – при – 46,5 °С. Г. образует азеотропные смеси с нафталином, рядом его производных и нек-рыми др. соединениями.

Благодаря наличию в молекуле трех ОН-групп Г. дает три ряда производных, причем моно- и дипроизводные могут сушествовать в виде двух структурных изомеров, а производные Г. типа $CH_2XCHOHCH_2OH$ или $CH_2XCHXCH_2OH$ – в виде оптич. изомеров. Г. образует три ряда металлич. производных – глицератов, причем они получаются даже при взаимод. Г. с оксидами тяжелых металлов, напр. CuO Это свидетельствует о том, что кислотные св-ва у Г. выражены значительно сильнее, чем у одноатомных спиртов. При взаимод. Г. с галогеноводородными к-тами или галогенидами Р образуются моно- или дигалогенгидрины, с I_2 и Р – 1,2,3-трииодпропан (нестойкое соед., распадающееся на иод и аллилиодид), с неорг. и карбоновыми к-тами – полные и неполные сложные эфиры, при дегидратации – акролеин. Как и все спирты, Г. окисляется; в зависимости от природы окислителя и условий можно получить глицериновый альдегид $CH_2(OH)CH(OH)CHO$, глицериновую к-ту $CH_2(OH)CH(OH)COOH$, тартроновую к-ту $(HOOC)_2CHOH$, дигидроксиацетон $HOCH_2COCH_2OH$, мезоксалевую к-ту $(HOOC)_2CO$; под действием $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$ Г. окисляется до CO_2 и H_2O.

Г. содержится в прир. жирах и маслах в виде смешанных триглицеридов карбоновых к-т. В пром-сти его получают омылением пищ. жиров, расщепляющихся на Г. и жирные к-ты в присут. разл. катализаторов (к-т, щелочей, ферментов). Все большее значение приобретают синтетич. методы, один из к-рых (хлоргидринный) получил пром. применение. Он включает 4 стадии. высокотемпературное хлорирование пропилена до аллилхлорида; взаимод. последнего с хлорноватистой к-той HOCl с получением водных р-ров дихлоргидринов глицерина; дегидрохлорирование дихлоргидринов до эпихлоргидрина; щелочной гидролиз последнего до Г. Метод характеризуется большим кол-вом загрязненных сточных вод (до 60 м³ на 1 т Г.) и непроизводительным расходом хлора. На произ-во 1 т Г. идет до 0,8–1 т пропилена и до 2,8 т Cl_2.

Известны бесхлорные методы синтеза, также основанные на использовании в кач-ве исходного сырья пропилена. Наиб. перспективно эпоксидирование пропилена гидропероксидами или надкислотами и изомеризация полученного пропиленоксида в аллиловый спирт с дальнейшим превращ его в Г.

Хранят Г. в герметичных емкостях из алюминия или нержавеющей стали под азотной подушкой. Транспортируют в алюминиевых или стальных железнодорожных цистернах и бочках.

Г. используют для произ-ва нитроглицерина, глифталевых смол (см. *Алкидные смолы*), как мягчитель для тканей, кожи, бумаги, компонент эмульгаторов, антифризов, смазок, кремов для обуви, мыл и клеев, парфюм. и косметич. препаратов, мед. мазей, ликеров, кондитерских изделий

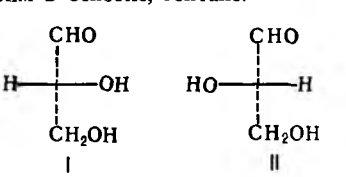
Произ-во Г. в 1979 в США ~ 158,9 тыс. т, в Японии ~ 70 тыс. т.

Для Г. т. всп. 198 °С (в закрытом приборе), 193 °С (в открытом), т. самовоспл 362 °С; температурные пределы воспламенения 182–217 °С, КПВ 2,6–11,3%; выше 90 °С частично разлагается с образованием легковоспламеняющихся ядовитых в-в, понижающих т-ру вспышки до 112 °С.

Лит Неволин Ф В, Химия и технология производства глицерина, М, 1954, Ошин Л А, Производство синтетического глицерина, М., 1974

И А Дьяконов

ГЛИЦЕРИНОВЫЙ АЛЬДЕГИД (альдотриоза), простейший моносахарид. Существует в виде D-(+)- и L-(–)-изомеров (ф-лы I и II соотв.). В кристаллич. состоянии – циклич. 6-членный димер, в водном растворе – мономер. Для рацемата димера т. пл. 145 °С, т. кип. 140–150 °С/0,8 мм рт. ст. Хорошо растворим в воде, плохо – в этаноле, эфире, не растворим в бензоле, гептане.



Легко изомеризуется в дигидроксиацетон $(HOCH_2)_2CO$, при окислении превращ. в глицериновую к-ту, при восстановлении – в глицерин. Под действием щелочей конденсируется с образованием гексоз. С дигидроксиацетоном образует гексулозы, с фенилгидразином – озазон.

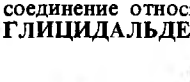
Рацемат Г.а. получают окислением глицерина (напр, р-ром H_2O_2 и $FeCl_2$, HNO_3) или акролеина (надбензойной к-той, H_2O_2 или др). L-(–)-Изомер удобно синтезировать

окислением L-сорбозы с послед. кислотным гидролизом образовавшегося продукта, D-(+)-изомер–окислением D-фруктозы, 1,2:5,6-ди-О-изопропилиден-D-маннита или D-маннита.

Производное Г.а.–D-глицеральдегид-3-фосфат образуется в зеленых растениях в темновой фазе фотосинтеза, является промежут. продуктом при гликолизе, спиртовом брожении и биосинтезе сахаров.

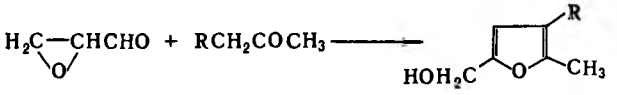
По сходству абс. конфигураций асимметрич. центров моносахаридов (в этом случае наиб. удаленного от карбонильной группы), гидроксикислот и аминокислот с конфигурацией асимметрич. центра L- или D-Г.а. соответствующее соединение относят к L- или D-ряду. *Л. В. Бакиновский.*

ГЛИЦИДАЛЬДЕГИД (оксиранкарбальдегид), мол. м. 72;

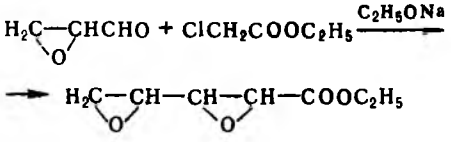


I

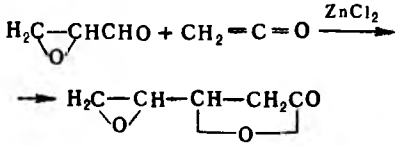
бесцв. жидкость (ф-ла I); т. кип. 112–113 °С, 57–58 °С/100 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,126, n_D^{20} 1,4185; хорошо раств. в орг. р-рителях, плохо–в воде. С 1,3-дикарбонильными соед. в присут. пиперидиний ацетата образует производные фурана:



С первичными ароматич. аминами реагирует по альдегидной группе с образованием N-глицидилиденамина, с эфирами α-галогензамещенных карбоновых к-т образует эфиры 2,3,4,5-диэпоксивалериановой к-ты, напр.:



С ортомуравьиным эфиром дает диэтилацеталь Г., с кетен–лактон 4,5-эпокси-3-гидроксивалериановой к-ты, напр.:

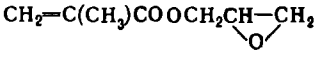


Действием $NaBH_4$ в водном спирте или $LiAlH_4$ в эфире восстанавливается в глицидол. Под действием соед., содержащих подвижный атом водорода, кольцо в Г. раскрывается.

Получают Г. обработкой акролеина щелочным р-ром H_2O_2. Применяют в орг. синтезе.

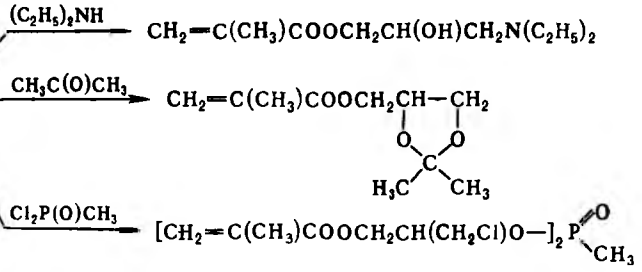
Лит.: Williams P.H., Payne G.B., Sullivan H.J., Van Ess P.R., «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, v. 82, p. 4883–88. *Е. Н. Караулова.*

ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТ (оксиранилметиловый эфир 2-метил-2-пропеновой к-ты; 2,3-эпоксипропилметакрилат)



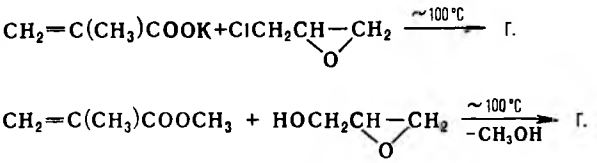
мол. м. 142,16; бесцв. жидкость; т. пл. –65 °С, т. кип. 41,5 °С/1 мм рт. ст., 93,5 °С/20 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,076, n_D^{20} 1,4505; η 2,75 мПа·с (20 °С); γ 35,3 мН/м; р-римость в воде 2,57% по массе (25 °С).

Хим. св-ва Г. обусловлены наличием двойной связи и реакционноспособной эпоксидной группы. Взаимодействием Г. с первичными и вторичными аминами, фенолами, кетонамн, карбоновыми к-тами, алкилдихлорфосфатами, дихлорангидридом метилфосфоиовой к-ты, сульфитами щелочных металлов или др. соед. получают метакрилаты, содержащие фуикц. группы в алкоксирадикале, напр.:



Г. полимеризуется и сополимеризуется по двойной связи, напр. с виниловыми мономерами, а также с раскрытием эпоксидного кольца. Полимеры Г. способны к дальнейшим хим. превращениям.

В пром-сти Г. получают взаимод. метакрилата К или Na с избытком эпихлоргидрина (кат.–четвертичные аммониевые соли) или каталитич. переэтерификацией метилметакрилата глицидолом:



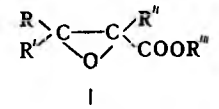
Он м. б. получен также дегидрохлорированием 3-хлор-2-гидроксипропилметакрилата.

Г.–модифицирующий мономер в произ-ве полимеров (напр., полиолефинов, полидиенов, полистирола, полиакрилатов).

Лит.: Синтез и применение глицидилметакрилата. Тематич. обзор, М., 1979 (Серия: «Промышленность синтетического каучука»).

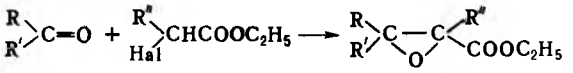
М. А. Коршунов, В. С. Михлин.

ГЛИЦИ́ДНЫЕ ЭФИ́РЫ, сложные эфиры глицидных к-т общей ф-лы I.



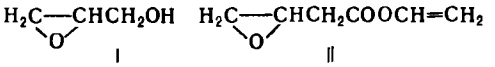
I

Хорошо раств. в орг. р-рителях, хуже–в воде. Получают Г.э. по р-ции Дарзана конденсацией альдегидов или кетонов с эфирами α-галогензамещенных карбоновых к-т в присут. основных агентов, напр. *трет*-C_4H_9OK, C_2H_5ONa, Na, $NaNH_2$:



Применяются в орг. синтезе.

ГЛИЦИДО́Л (1,2-эпоксипропанол, глицид), мол. м. 74,1; бесцв. жидкость (ф-ла I); т. кип. 162–163 °С; d_4^{20} 1,1165, n_D^{20} 1,4350; хорошо раств. в воде, спирте, эфире, плохо–в ксилоле. Хим. св-ва обусловлены наличием спиртовой и эпоксидной групп.



I II

Цикл раскрывается под действием щелочных и кислых агентов.

Получают Г. дегидрогалогенированием монохлоргидрина глицерина; гидролизом эпихлоргидрина; взаимод. аллилового спирта с надбензойной к-той.

Применяют в кач-ве стабилизатора виниловых полимеров, растит. масел, деэмульгатора, выравнивателя при крашении текстильных материалов.

Умеренно токсичен; ПДК 0,0025%. Горюч.

Важные производные Г.–*аллилглицидиловый эфир, глицидилметакрилат,* глицидилакрилат. Последний (ф-ла

II) – бесцв. жидкость; т. пл. – 41,5 °С, т. кип. 57 °С/2 мм рт. ст.; d_{20}^{20} 1,1074; раств. в орг. р-рителях, не раств. в воде Полимеризуется с раскрытием цикла и по двойной связи; сополимеризуется с олефинами, стиролом, виниловыми мономерами и др. Синтезируют глицидилакрилат аналогично глицидилметакрилату, а также по *Дарзана реакции*. Применяют для получения полимеров, используемых в кач-ве лакокрасочных материалов, для аппретирования бумаги и кожи. Раздражает глаза и кожу. Т. всп. 62 °С. Горюч.

Е Н Караулова

ГЛИЦИ́Н (аминоуксусная к-та, глнкокол, Gly, G) H_2NCH_2COOH, мол. м. 75,07; бесцв. кристаллы; т. пл. 232–236 °С (с разл.); хорошо раств. в воде, не раств. в большинстве орг. р-рителей. *При* 25 °С pK_a 2,34 (COOH) и 9,6 (NH_2); p*I* 5,97.

По хим. св-вам Г.– типичная алифатич. α-аминокислота. Количеств. определение основано на образовании окрашенных продуктов с *о*-фталевым альдегидом (р-ция Цимермана). В составе белков встречается чаще, чем др. аминокислоты. Служит предшественником в биосинтезе порфиринновых соед. и пуриновых оснований. Г.– кодируемая аминокислота, заменимая; его биосинтез осуществляется переаминированием глиоксиловой к-ты, ферментативным расщеплением серина и треонина. Синтезируют Г. из хлоруксусной к-ты и NH_3. В спектре ЯМР в D_2O хим. сдвиг протонов группы CH_2 составляет 3,55 м. д. Внутр. соль Г. $(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2COO^-$ иаз. бетаином.

Применяется Г. для синтеза пептидов, как компонент буферных р-ров, в смеси с др. аминокислотами – для парэнтерального питания. Мировое произ-во Г. ок. 6000 т/год (1982).

В В Баев

ГЛУТАМАТДЕГИДРОГЕНА́ЗА, фермент, катализирующий взаимопревращение L-глутаминовой и 2-оксоглутаровой к-т:

$$HOOCCH_2CH_2CH(NH_2)COOH + H_2O + \text{НАДФ или НАД} \rightleftarrows HOOCCH_2CH_2C(O)COOH + NH_4OH + \text{НАДФН(НАДН)},$$

где НАДФ (НАД) и НАДФН (НАДН) соотв. окисленная и восстановленная форма кофермента никотинамидадениндинуклеотидфосфата (никотинамидадениндинуклеотида)– акцепторы и переносчики электронов и водорода на промежут. стадиях. Относится к классу оксидоредуктаз.

Различают Г. специфичные к НАД, НАД и НАДФ или только к НАДФ. Фермент имеет мол. м. 210–480 тыс. и обычно состоит из 4 или 6 одинаковых субъединиц. В активном центре содержатся остатки лизиина, тирозина и цистеина. Третичная структура характеризуется наличием доменов с мол. м. 20 тыс. Известна первичная структура нескольких Г. Оптим. каталитич. активность при аминировании в области pH 7,5–8,5, при дезаминировании 8,5–9,5.

Г. содержится в животных, растениях и микроорганизмах. В бактериях и синезеленых водорослях представлена одной формой, в др. организмах – неск. изоферментами. Долгое время Г. рассматривали как осн. фермент первичной ассимиляции NH_3. Низкое сродство Г. к NH_4^+, а также открытие *глутаматсинтазы*, обнаруженной во всех, кроме животных, организмах, свидетельствуют, что роль Г. в ассимиляции NH_3 незначительна.

Лит. Шатилов В Р, «Успехи биологической химии», 1982, т 23, с 185–209, Fisher H F, «Advances in Enzymology», 1973, v 39, p 369–417, Eisenberg H, Josephs R, Reisler E, «Advances in Protein Chemistry», 1976, v 30, p 101–81

А В Пушкин

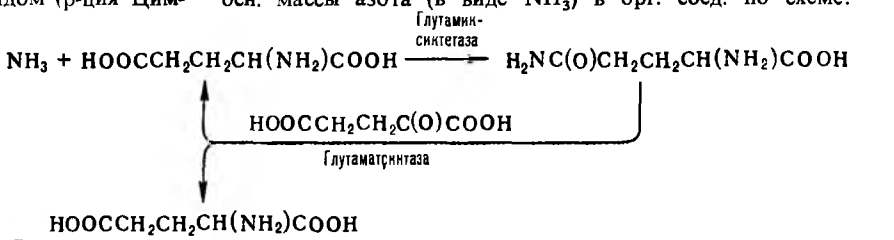
ГЛУТАМАТСИНТА́ЗА, фермент класса оксидоредуктаз, катализирующий образование L-глутаминовой к-ты из L-глутамина и 2-оксоглутаровой к-ты:

$$H_2NC(O)CH_2CH_2CH(NH_2)COOH + HOOCCH_2CH_2C(O)COOH \rightarrow 2HOOCCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$$

Коферментами Г. могут быть никотинамидадениндинуклеотидфосфат или никотинамидадениидинуклеотид (мол. масса фермента 200–800 тыс.) и ферредоксин (мол. м. 145–250 тыс.).

Четвертичная структура Г. первого типа характеризуется наличием неодинаковых субъединиц; молекула содержит флавин, негиминовое железо и серу со степенью окисления – 2. Г. второго типа либо не имеет четвертичиой структуры, либо состоит из идентичных субъединиц. Каталитич. активность Г. проявляется при pH 7–8. Фермеит абсолютно специфичен по отношению к субстратам. Ингибиторы Г.– азасерин, гомоцистеинсульфонамид и метионинсульфон.

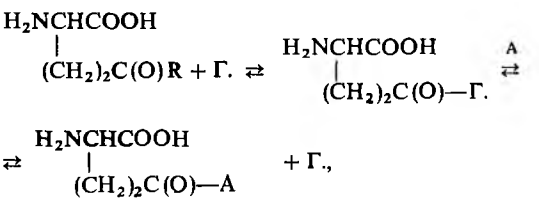
Г. содержится в растениях и микроорганизмах. В совокупности с *глутаминсинтетазой* обеспечивает включение осн. массы азота (в виде NH_3) в орг. соед. по схеме:



Лит. Молекулярные механизмы усвоения азота растениями, М., 1983, с 198–234, Tempest D W., Meers Y L, Brown C M, в кн The enzymes of glutamine metabolism, N Y–L, 1973, p 167–82, Saka H, Voqui-Dinh T H, Cheng T-Y, «Plant Science Letters», 1980, v 19, № 3, p 193–201, Suzuki A, Gadal P, «Physiologie végétale», 1984, v 22, № 4, p 471–86

А В Пушкин

γ-ГЛУТАМИЛТРАНСФЕРАЗА [(5-глутамил)пептид : аминокислота 5-глутамилтрансфераза], фермент класса трансфераз, катализирующий перенос остатка глутаминовой к-ты на какой-либо акцептор:



где R – остаток аминокислоты, пептида или группа OH; A – акцептор остатка глутаминовой к-ты (гл. обр. кодируемая α-аминокислота, а также нек-рые дипептиды, H_2O, NH_2OH). Специфичность Г. к акцепторам значительно варьирует у разл. организмов. У млекопитающих наиб сродством к ферменту обладают глицилглицин, L-цистин, L-глутамин и L-метионин. К пролину Г. абсолютно неспецифична.

В организме Г. ответствен за биосинтез γ-глутамилпептидов и, возможно, за их перенос через клеточную мембрану в т. наз. γ-глутамильном цикле. Он также участвует в деградации глутатиона (больные с врожденной недостаточностью Г. обнаруживают глутатионемию и глутатионурию) и играет роль в реакциях детоксикации.

Г.– гликопротеид. Существует в двух формах (мол. м. 200 тыс. и 68–92 тыс.), молекулы к-рых состоят из двух субъединиц. На одной из них (с меньшей мол. массой) расположен γ-глутамилсвязывающий участок, другая участвует в связывании фермента с мембранами клетки. Оптим. каталитич. активность Г. проявляется обычно при pH 8,2, при переносе остатка глутаминовой к-ты на H_2O – ниже pH 7.

Г. может ингибироваться необратимо, напр. 6-диазо-5-оксо-L-норлейцином, и обратимо, напр. серином в присут солей борной к-ты, γ-глутамилгидразонами α-кетокислот и γ-глутамилфенилгидразидами. Представители двух послед-

них групп в-в ингибируют Г. по конкурентному механизму (т. е. вытесняют субстрат из фермент-субстратного комплекса).

Г. содержится в тканях животных (гл. обр. в почках) и растений. В пределах одного класса животных она иммунологически однородна и отличается только составом небелковой компоненты. При нек-рых заболеваниях печени и поджелудочной железы активность Г. в сыворотке крови повышается, что используется в диагностич. целях.

Лит Горленко В А., Филиппович Ю Б, «Успехи современной биологии», 1979, т 88, в 3 (6), с. 367–86, Tate S S, Meister A, «Molecular and Cellular Biochemistry», 1981, v 39, p 357–68 *В А Горленко*

ГЛУТАМИ́Н (γ-амид глутаминовой к-ты, Gln, Q) $HOOCCH(NH_2)CH_2CH_2C(O)NH_2$, мол. м. 146,15; бесцв. кристаллы. Для L-изомера т. пл. ~ 184 °С (с разл.); $[\alpha]_D$ + 16,1 (23 С; 3,6 г в 100 мл H_2O). Для D-изомера $[\alpha]_D$ – 8,9° (25 °С; 2 г в 100 мл H_2O). Г. плохо раств. в воде и этаноле, не раств. в эфире. При 25 °С pK_a 2,17 (COOH), 9,13 (α-NH_2) и 5,65 (γ-NH_2); pI 5,65.

По хим. св-вам Г.– типичная алифатич. α-аминокислота. При взаимод. с H_2SO_4 или ферментом глутаминазой гидролизуется амидная связь и выделяется NH_3, что используется для количеств. определения Г. Осаждается нитратом ртути. При синтезе из Г. пептидов наряду с α-NH_2-группой (см. *Аминокислоты*) защищают γ-амидную группу, для чего в нее вводят бензгидрильную, 4,4′-диметоксибензгидрильную или ксантенильную группу. Возможен также синтез пептидов с незащищенной амидной группой с использованием реакционноспособных эфиров Г., напр. *п*-нитрофениловых или N-гидроксисукцинимидных (т. наз. метод активиров. эфиров).

L-Г. встречается во всех организмах в своб. виде (в свекле до 5,6%) и в составе белков. Для опухолевых клеток L-Г.– незаменимый компонент, на чем основан один из подходов в создании противоопухолевых препаратов (напр., γ-гидрокси-L-глутамин – антиметаболит для опухолевых тканей). Изомер Г.– D-изоглутамин (α-амид D-глутаминовой к-ты) входит в состав гликопептидов клеточных стенок бактерий. L-Г.– промежут. продукт ассимиляции азота в организме, участвует в переаминировании. Его биосинтез осуществляется в результате амидирования карбоксильной группы глутаминовой к-ты.

Выделяют L-Г. из свеклы и др. растений. В спектре ЯМР в D_2O хим. сдвиги протонов у α-, β- и γ-атомов С составляют соотв. 3,78; 2,142 и 2,259 м. д. Он применяется для синтеза пептидов, в смеси с др. аминокислотами – для парэнтерального питания. Мировое произ-во L-Г. 500 т/год (1982). *В В Баев*

ГЛУТАМИ́НОВАЯ КИСЛОТА́ (α-аминоглутаровая к-та, Glu, E) $HOOCCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$, мол. м. 147,13; бесцв. кристаллы. Для L-изомера т. пл. 247–249 °С (с разл.); $[\alpha]_D^{20}$ + 32° (1 г в 100 мл 6 н. HCl). Для D-изомера т. пл. 313 °С (с разл.); плохо раств. в воде и этаноле, не раств. в эфире. При 25 °С pK_a 2,19 (α-COOH), 4,25 (γ-COOH), 9,67 (NH_2); pI 3,08.

По хим. св-вам Г. к.– типичная алифатич. α-аминокислота. При нагр. образует 2-пирролидон-5-карбоновую, или пироглутаминовую, к-ту, с Cu и Zn – нерастворимые соли. В образовании пептидных связей участвует гл. обр. α-карбоксильная группа, в нек-рых случаях, напр. у прир. трипептида глутатиона,– γ-аминогруппа. В синтезе пептидов из L-изомера наряду с α-NH_2-группой защищают γ-карбоксильную группу, для чего ее этерифицируют бензиловым спиртом или получают *трет*-бутиловый эфир действием изобутилена в присут. к-т. γ-Группу COOH остатков Г. к. в белках модифицируют так же, как у *аспарагиновой кислоты*.

L-Г. к. встречается во всех организмах в своб. виде (в плазме крови вместе с глутамином составляет ок. $^1/_3$ всех своб. аминокислот) и в составе белков. Р-ция L-Г. к. + + NH_3 + АТФ ⇄ глутамин + АДФ + H_3PO_4 (АДФ – аденозиндифосфат) играет важную роль в обмене NH_3 у животных и человека. В организме декарбоксилируется до γ-аминомасляной к-ты, а через цикл трикарбоновых к-т превращ. в янтарную к-ту.

L-Г. к.– предшественник в биосинтезе орнитина и пролина, участвует в переаминировании при биосинтезе аминокислот, а также в транспорте ионов K^+ в центр. нервной системе.

Г. к.– кодируемая аминокислота, заменимая. Биосинтез L-Г. к. осуществляется из α-кетоглутаровой к-ты:

$$NH_3 + HOOCC(O)CH_2CH_2COOH + НАДФН \rightleftarrows \text{L-Г. к.} + НАДФ,$$

где НАДФН и НАДФ – соотв. восстановленная и окисленная формы кофермента никотинамидадениндинуклеотидфосфата. В пром-сти ее получают гл. обр. микробиол. синтезом из α-кетоглутаровой к-ты. В спектре ЯМР L-Г. к. в D_2O хим. сдвиги протонов (в м. д.) у α-атома С составляют 3,792, у β- и γ-атомов – соотв. 2,136 и 2,537.

Мононатриевая соль Г. к., напоминающая по вкусу мясо, применяется в пищ. пром-сти, соли Ca и Mg – для лечения психич. и нервных заболеваний. Мировое произ-во L-Г. к. ок. 270 тыс. т/год (1982). *В В. Баев*

ГЛУТАМИНСИНТЕТА́ЗА [L-глутамат : аммиак лигаза (образующая АДФ)], фермент класса лигаз, катализирующий в присут. ионов двухвалентных металлов включение NH_3 в орг. соединение:

$$HOOCCH_2CH_2CH(NH_2)COOH + NH_3 + АТФ \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows H_2NCOCH_2CH_2CH(NH_2)COOH + АДФ + H_3PO_4,$$

где АТФ – аденозинтрифосфат, АДФ – аденозиндифосфат.

Состоит из 4, 8 или 12 одинаковых субъединиц с мол. м. 42–65 тыс., расположенных в два слоя. Оптим. каталитич. активность в присут. Mg^{2+} при pH 7–8, а с Mn^{2+} – при pH 5–6. Активный центр содержит остатки гистидина и цистеина; ингибируют активный центр L-метионин-S-сульфоксимин и *п*-хлормеркурбензойная к-та. Аллостерич. ингибиторы (понижают скорость ферментативной р-ции, не взаимодействуя с активным центром) – цитозинтри- и аденозинмонофосфат (АМФ), триптофан, глицин. Аллостерич. активаторы – нек-рые кетокислоты.

Г. содержится во всех организмах. В клетках листьев существует в виде двух форм (изоферментов). Одна из них находится в хлоропласте, другая – в цитоплазме. В бактериях семейств Enterobacteriaceae и Rhizobiaceae при избытке в среде NH_3 фермент инактивируется (аденилируется):

$$Г. + АТФ \rightarrow Г. \sim АМФ + ПП,$$

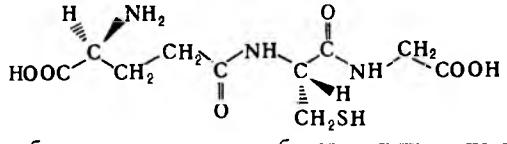
где ПП – пирофосфорная к-та. Аденильный остаток в Г. ~ АМФ присоединяется к группе OH остатка тирозина. Связь между АМФ и Г. макроэргическая. Снижение уровня NH_3 в среде вызывает деаденилирование и активацию Г.:

$$Г. \sim АМФ + H_3PO_4 \rightarrow Г. + АДФ.$$

Обе р-ции катализирует фермент глутаминсинтетаза-аденилилтрансфераза. У бактерий и синезеленых водорослей Г., по-видимому, принимает также участие в регуляции синтеза ряда ферментов, в т. ч. нитрогеназы (см. *Азотфиксация*).

Лит. Кретович В Л, Обмен азота в растениях, М, 1972, Молекулярные механизмы усвоения азота растениями, М, 1983, с 198–234, Darrow R A, в кн Glutamine metabolism, enzymology and regulation, N Y – [a o], 1980, p 139–66 *А В Пушкин*

ГЛУТАТИО́Н (L-γ-глутамил-L-цистеинилглицин, GSH), мол. м. 263,1; бесцв. кристаллы; т. пл. 190 °С (с разл.), раств. в воде, не раств. в этаноле и эфире. При кипячении



в воде образует пирролидонкарбоновую к-ту и цистеинилглицин, при взаимод. с нитропруссидом натрия в щелочной среде дает красную окраску. Под действием мягких окислителей (напр., иода) легко окисляется в дисульфид, что используют для количеств. определения Г. (окислит.-восстановит. потенциал пары Г./дисульфид – 0,24 В при pH 7).

Специфич метод определения Г. основан на его способности активировать превращ метилглиоксаля в молочную к-ту под действием фермента глиоксалазы.

Г. найден у животных, растений, микроорганизмов. Его внутриклеточная концентрация составляет 0,5–10 мМ, что существенно выше концентрации своб. цистеина. Биол. фции Г.: защищает SH-группы ферментов и др. белков от окисления, восстанавливает H_2O_2 и др. пероксиды; связывает своб. радикалы; участвует в тиол-дисульфидном обмене и в обезвреживании мн. чужеродных для организма соед. (см. *Глутатионтрансферазы*); восстанавливает рибонуклеотиды в дезоксирибонуклеотиды; переносит аминокислоты через мембрану клеток (см. *γ-Глутамилтрансфераза*); является кофактором ряда ферментов, напр. глиоксалазы и формальдегиддегидрогеназы.

Лит Торчинский Ю М, Сера в белках, М, 1977, Meister A, Tate S S, «Annual Review of Biochemistry», 1976, v 45, p 559–604, Holmgren A., «The Journal of Biological Chemistry», 1979, v 254, № 9, p 3664–78, Meister A, «Trends in Biochemical Science», 1981, v 6, № 9, p 231–34 *Ю М Торчинский*

ГЛУТАТИОНРЕДУКТА́ЗА [НАД(Ф)Н : окисленный глутатион оксидоредуктаза], фермент класса оксидоредуктаз, катализирующий восстановление окисленного глутатиона, напр.:

$$\text{ГS—SГ} + \text{НАДФН} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{ГSH} + \text{НАДФ},$$

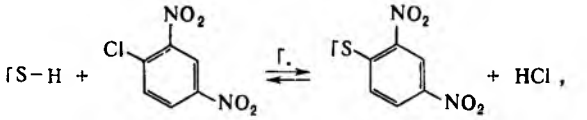
где ГS – остаток глутатиона, НАДФН и НАДФ – соотв. восстановленная и окисленная формы кофермента никотинамидадениндинуклеотидфосфата. Вместо НАДФН в рции может также участвовать восстановленный никотинамидадениндинуклеотид (НАДН). Г. обладает высокой специфичностью к глутатиону. С очень низкой скоростью может катализировать восстановление др. дисульфидов. В присут. 2,4,6-тринитробензолсульфокислоты проявляет заметную оксидазную активность.

Г. состоит из 2 одинаковых субъединиц (мол. масса каждой 50–55 тыс.), полость между к-рыми в ходе р-ции занимает окисленный глутатион. Субъединицы содержат по 4 структурных домена. На одном конце каждой из них расположен остаток коферментной формы рибофлавина – флавинадениндинуклеотида, на другом – НАД(Ф)Н-связывающие участки. Наиб. изучена Г. из эритроцитов человека (мол. м. 103 278), субъединица к-рой состоит из 478 аминокислотных остатков и содержит по 30% α-спиралей и β-структур.

Г. выделена из источников животного, растительного и микробного происхождения. Ее физиол. роль до конца не выяснена. Активность Г. в сыворотке крови повышается при инфаркте миокарда, онкологич. заболеваниях и гепатитах, а в эритроцитах – при наследств. недостаточности фермента глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы, что позволяет использовать Г. в диагностич. целях.

Лит Flohe L, Gunzler W A, в кн: Glutathione Metabolism and function, ed by I. M Arias, W B Jakoby, N Y., 1976, p 17–34, Krawth-Siegel R L [a o], «Europ J Biochem», 1982, v 121, № 2, p 259–74; Pai E F, Schulz G E, «J. Biol Chem», 1983, v. 258, № 3, p 1752–57 *Н Н. Чернов*

ГЛУТАТИОНТРАНСФЕРА́ЗЫ (RX : глутатиои R-трансферазы), ферменты класса трансфераз, катализирующие взаимод. глутатиона гл. обр. с электрофилами, напр.:



где ГS – остаток *глутатиона*. Раств. в воде. Молекулы состоят из двух идентичных (мол. м. 25 тыс.) или близких по мол. массе (23 и 25 тыс.) субъединиц, имеют сходный аминокислотный состав. Содержание α-спиральных участков достигает 40%, β-структур – 15%; точка p*I* 7,3–10,0.

Г. обиаружеиы во всех оргаиизмах, за исключением дрожжей. У млекопитающих этих фермеитов больше всего в печени (3–10% от растворимых белков); они содержатся также в почках и слизистой оболочке тощей кишки. Г. участвуют в детоксикации разл. в-в (гл. обр. метаболитов); в результате превращений продукта взанмод. глутатиона с электрофилом образуется меркаптопуриновые к-ты $RSCH_2CH(COOH)NHC(O)CH_3$ (R – остаток в-ва, взаимодействующего с глутатионом), к-рые выводятся из организма. У разл. классов животных Г. иммунологически неоднородны.

Лит Jakoby W B, «Advances in Enzymology and Related Areas of Molecular Biology», 1978, № 46, p 383–414, Kaplowitz N, «Amer J Physiol», 1980, v 239, № 6, p g 439–g 44 *В А Горленко*

ГЛЮКАГО́Н, пептидный гормон поджелудочной железы и желудочно-кишечного тракта. Первичная структура Г. свиньи (мол. м. 3485):

H_2N—$\overset{1}{\text{His}}$—Ser—Gln—Gly—Thr—Phe—Thr—Ser—Asp—
—$\overset{10}{\text{Tyr}}$—Ser—Lys—Tyr—Leu—Asp—Ser—Arg—Arg—
—Ala—$\overset{20}{\text{Gln}}$—Asp—Phe—Val—Gln—Trp—Leu—
—Met—Asn—$\overset{29}{\text{Thr}}$—COOH

(буквенные обозначения см. в ст. *Аминокислоты*). Г. обладает слабыми основными св-вами (изоэлектрич. точка 7,5–8,5), ограниченно раств. в воде и весьма стоек в водных р-рах при pH 3–9. У всех позвоночных структуры Г. идентичны или близки (кроме Г. рыб, к-рые неактивны для млекопитающих).

Осн. ф-ция Г. – стимуляция расщепления гликогена в печени, в результате чего происходит повышение концентрации глюкозы в крови. Г. стимулирует также липолиз жировой ткани и выработку инсулина поджелудочной железой и сокращение сердечной мышцы. По своему действию Г. – антагонист инсулина.

Вырабатывается Г. специализиров. клетками поджелудочной железы (т. наз. α-клетками островков Лангерганса) и слизистой оболочки двенадцатиперстной кишки. Препараты Г. (их получают из поджелудочной железы животных или синтезируют) находят применение при определении гликогена в печени и для компенсации отдельных форм гипогликемии.

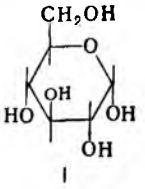
Лит Розен В Б Основы эндокринологии, М., 1980, Bromer W W [a o] «J Amer Chem Soc», 1957, v 79, № 11, p 2794–2810, Behrens O K, Bromer W W, «Vitamins and Hormones», 1958, v 16, p 263–301, Berthet I, в кн Comparative endocrinology, v 1, N Y – L., 1963, p 410–27 *Ю П Швачкин*

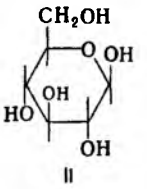
ГЛЮКО́ЗА (от греч. glykýs – сладкий), мол. м. 180,6; моносахарид сладкого вкуса, относящийся к группе альдогексоз. Содержится в живых организмах как в своб. виде, так и в виде эфиров фосфорной к-ты. Ее остаток входит в состав мн. олигосахаридов (сахарозы, лактозы и др.), полисахаридов (крахмала, гликогена, целлюлозы и др.), гликопротеинов, гликолипидов, липополисахаридов, гликозидов и производных иуклеотидов.

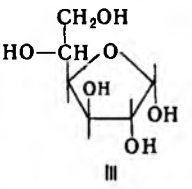
В природе встречается только D-Г., к-рая выделена в виде двух аномеров: α-D- и β-D-глюкопиранозы (соотв. ф-лы I и II). Первая кристаллизуется из воды в виде моногидрата с т. пл. 83 °С; для безводной формы т пл. 146 °С, $[\alpha]_D^{20}$ + 112,2° (вода). β-Аномер кристаллизуется из пиридина или нек-рых др. р-рителей; его т. пл. 148–150 °С, $[\alpha]_D^{20}$ + 18,9° (вода). В водном р-ре устанавливается динамич. равновесие между неск. таутомерами: α- и β-формами D-глюкофуранозы (ф-лы соотв. III и IV) и D-глюкопиранозы, открытой альдегидной (V) и ее гидратной формой (VI). Содержание β- и α-глюкопираноз составляет соотв. ок. 64 и 36%, др. таутомеров – менее 1%. Равиовесное $[\alpha]_D^{20}$ + 52,7°. Самый устойчивый таутомер – β-D-глюкопираноза в конформации кресла (ф-ла VII).

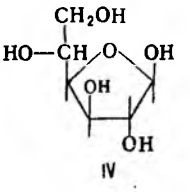
При восстановлении D-Г. образуется сорбит, при окислении альдегидной группы – D-глюконовая к-та, при окислении последней – двухосновная сахарная к-та (дополнительно окисляется первичная гидроксигруппа), при окислении только первичной гидроксигруппы (при защите альдегидной) – D-глюкуроновая к-та.

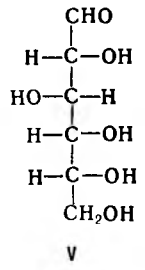
Осн. пути метаболизма D-Г.: 1) *гликолиз* и аэробное окисление до CO_2 и H_2O, в результате к-рых образуются АТФ и др. макроэргич. соединения; 2) синтез олиго- и полисахаридов; 3) превращение в пентозы и др. простые сахара в *пентозофосфатном цикле*. О биосинтезе D-Г. см. *Глюконеогенез*.

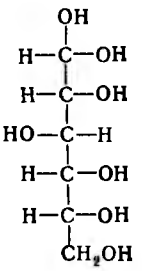

I

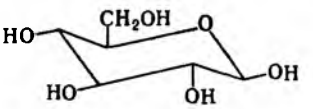

II


III


IV


V


VI


VII

В пром-сти Г. получают кислотиым или фермеитативиым гидролизом картофельиого или кукурузного крахмала. Практич. иитерес представляет разработка способов получеиия Г. из целлюлозосодержащих отходов с. х-ва и бумажной пром-сти.

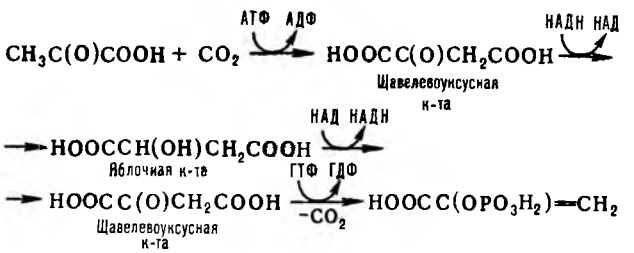
Количественно Г. определяют спектрофотометрич., поляриметрич. и хроматографич. методами. При газохроматографич. определении Г. предварительио переводят в более летучие соед., напр. в ацетаты сорбита или нитрил глюкоиовой к-ты. Наиб. специфич. метод определеиия D-Г.– фермеитативиый, для проведеиия к-рого используют фермент глюкозооксидазу, катализирующую в аэробных условиях окисление β-D-Г. с образованием δ-глюкоиолактоиа и H_2O_2. Выделившиеся продукты количествеиио определяют разл. методами.

Г. примеияют в медициие как питательиое в-во и компоиеит кровозамеияющих и противошоковых жидкостей, в пищ. пром-сти, в произ-ве аскорбииовой и глюкоиовой к-т, биотина и др. Брожение Г., содержащейся в соке винограда и фруктов,– одиа из стадий в произ-ве вииа, а содержащейся в гидролизатах крахмала и древесины – в произ-ве этанола.

Лит.: Производство кристаллической глюкозы из крахмала, М., 1967; Химия углеводов, М., 1967; Методы исследования углеводов, пер. с англ., М., 1975; Степаненко Б. Н., Химия и биохимия углеводов (моносахариды), М., 1977; Кендыш И. Н., Регуляция углеводиого обмена, М., 1985. *Л. И. Линевич.*

ГЛЮКОНЕОГЕНЕ́З (от греч. glykýs – сладкий, néos – иовый и génesis – рождение, происхождеиие), синтез моиосахаридов (гл. обр. глюкозы) из неуглеводиых предшественников, происходящий в живых клетках под действием ферментов.

Г. осуществляется в иаправлеиии, обратном гликолизу. Большинство стадий этих двух процессов совпадают и катализируются одииаковыми фермеитами. Исключеиие – необратимые р-ции II–IV (см. схему в ст. *Гликолиз*), к-рые в Г. протекают обходными путями. Так, синтез фосфоеиолпировииоградиой к-ты из пировииоградной (р-ция IV) осуществляется след. образом:



где АТФ – аденозинтрифосфат, АДФ – аденозиндифосфат, НАДН и НАД – соотв. восстановленная и окисленная формы кофермента никотиамидадениндинуклеотида, ГТФ – гуанозинтрифосфат, ГДФ – гуанозиндифосфат. Первая и вторая стадии этого процесса протекают в митохоидриях. Образовавшаяся яблочная к-та способиа проиикать через мембраиу митохоидрий в цитоплазму и участвовать в дальиейших превращеииях. У растеиий и бактерий обиаружены ферменты, осуществляющие синтез фосфоеиолпировииоградной к-ты без промежут. стадий, а у иек-рых животных ои протекает полностью в митохоидриях, откуда эта к-та поступает в цитоплазму для участия в дальиейших р-циях Г. В цитоплазме может осуществляться также восстаиовительиое карбоксилироваиие пировиноградной к-ты с образованием яблочиой.

Фруктозо-6-фосфат образуется в результате иеобратимого гидролиза фруктозо-1,6-дифосфата. Глюкозо-6-фосфат дефосфорилируется с образованием глюкозы или превращ. в глюкозо-1-фосфат – ключевое промежут. соед. в сиитезе углеводов.

Сиитез одной молекулы глюкозы м. б. выражен суммарным ур-нием:

$$2CH_3C(O)COOH + 2НАДН + 4АТФ + 2ГТФ \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_{12}O_6 + 2НАД + 4АДФ + 2ГДФ + 6H_3PO_4$$

Кроме пировиноградной или молочиой к-ты предшественниками глюкозы м. б. глицерии, а также α-амииокислоты, к-рые в результате превращений, происходящих в цикле трикарбоновых к-т и глиоксилатном цикле, образуют пировииоградную и фосфоеиолпировииоградную к-ты. Растеиия и микроорганизмы могут сиитезировать углеводы также из жириых к-т через ацетилкофермеит А.

Оси. пункты контроля Г. – регуляция сиитезов фосфоеиолпировииоградиой к-ты и глюкозо-6-фосфата. Первая р-ция катализируется пируваткарбоксилазой (активируется ацетилированиым кофермеитом А), вторая – фруктозо-*бис*-фосфатазой (иигибируется адеиозинмоиофосфатом и активируется АТФ). Регуляция Г. в организме человека и животиых осуществляется также гормоиами, иапр. иисулии тормозит сиитез фермеитов Г., катехоламины, глюкагои и адренокортикотропии стимулируют Г. в печени, а паратиреоидиый гормои – в почках.

Лит.: Мецлер Д., Биохимия, пер. с англ., т. 2, М., 1980, с. 481–84; Страйер Л., Биохимия, пер. с англ., т. 2, М., 1985, с. 95–114. *Н. В. Гуляева.*

ГЛЮКУРО́НОВАЯ КИСЛОТА́, см. *Уроновые кислоты.*

ГО́ЛЬМИЙ (от лат. Holmia – Стокгольм; лат. Holmium) Ho, хим. элемеит III гр. периодич. системы; ат. и. 67, ат. м. 164, 9304; отиосится к *редкоземельным элементам* (иттриевая подгруппа лантаноидов). В природе один стабильиый изотоп ^{165}Ho. Поперечиое сечеиие захвата тепловых иейтроиов $65 \cdot 10^{-28}$ м^2. Коифигурация виеш. электроииой оболочки $4f^{11}5s^25p^65d^06s^2$; степеиь окисления +3, редко +2; эиергия иоиизации $Ho^0 \rightarrow Ho^+ \rightarrow Ho^{2+} \rightarrow Ho^{3+} \rightarrow Ho^{4+}$ соотв. 6,02, 11,80, 22,84, 42,48 эВ; атомный радиус 0,176 им, иоииый радиус Ho^{3+} (в скобках указаны координац. числа) 0,104 им (6), 0,116 им (8), 0,121 им (9), 0,126 нм (10).

Содержаиие в земной коре $1{,}3 \cdot 10^{-4}$% по массе, в морской воде $2{,}2 \cdot 10^{-7}$ мг/л. Вместе с др. РЗЭ находится в миералах моиаците, бастнезите, эвксените, апатите, гадолиините.

Г. – металл светло-серого цвета. До 1428 °С устойчив α-Ho: кристаллич. решетка гексагои. типа Mg ($a = 0{,}35773$ им, $c = 0{,}56158$ им, $z = 2$, пространств. группа $P6_3/mmc$; плотн. 8,799 г/см^3). Выше 1428 °С устойчив β-Ho: решетка кубич. типа α-Fe ($a = 0{,}396$ им, $z = 2$, пространств. группа $Im3m$; плотн. 8,82 г/см^3). Т. пл. 1470 °С, т. кип. 2707 °С; C_p^0 27,15 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 12 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 240 кДж/моль; S^0_{298} 75,45 Дж/(моль·К); давлеиие пара при 1470 °С 42,1 Па; коэф. теплопроводности 22,0 Вт/(м·К); ρ $9{,}0 \cdot 10^{-7}$ Ом·м (273 К); температурный коэф. линейного расширения $9{,}5 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$; предел текучести 222 МПа

(20 °С) Ферромагнетик (точка Кюри 19,4 К) Легко поддается мех обработке

На воздухе Г медленно окисляется при ~ 20 °С, быстро – выше 100 °С Взаимод с минер к-тами (кроме фтористоводородной), образуя соли Ho^{3+}, не взаимод с р-рами щелочей При иагр реагирует с N_2, H_2, Cl_2, Br_2, I_2, медленно – с F_2 даже при 520 °С

Оксид (сесквиоксид) Ho_2O_3 – светло-желтые кристаллы, известны модификации с моноклинной решеткой (a = = 1,390 нм, b = 0,3492 нм, c = 0,8592 им, β = 99,98°, z = 4, пространств группа $C2/m$) и кубическая (a = 1,0607 нм, z = = 16, пространств группа $Ia3$, плотн 2,840 г/см³), т пл 2360 °С, C_p^0 115 Дж/(моль·К), $\Delta H^0_{обр}$ – 1881 кДж/моль, S^0_{298} 158 Дж/(моль К), не раств в воде Получают термич разложением $Ho_2(C_2O_4)_3$, $Ho(NO_3)_3$ на воздухе обычно выше 660 °С

Фторид HoF_3 – белые кристаллы, решетка орторомбическая (a = 0,6404 нм, b = 0,6875 нм, c = 0,4379 нм, z = 4, пространств группа $Pnma$), т пл 1143 °С, т кип > 2200 °С, плотн 7,6442 г/см³, C_p^0 87,8 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{обр}$ – 1700 кДж/моль, не раств в воде Получают взаимод Ho_2O_3 с газообразным HF или водных р-ров солей Ho^{3+} с фтористоводородной к-той, термич разложением фтораммонийных комплексов при 400–500 °С в атмосфере N_2 или Ar, фторированием Г и др

Хлорид $HoCl_3$ – светло-желтые кристаллы, решетка моноклинная (a = 0,685 нм, b = 1,185 нм, c = 0,639 нм, β = = 110,8°, z = 4, пространств группа $C2/m$), т пл 720 °С, т кип 1507 °С, плотн 3,715 г/см³, C_p^0 98,3 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{обр}$ – 1006 кДж/моль, раств в воде Получают взаимод смеси Cl_2 и CCl_4 с $Ho_2(C_2O_4)_3$ выше 200 °С, хлорированием Г выше 200 °С и др

Г получают восстановлением HoF_3 кальцием Является компонентом нек-рых магн сплавов В виде соед ограниченно используется при получении спец стекол, как активатор люминофоров и иек-рых материалов микроэлектроиики

Открыт в 1879 П Клеве

Л И Мартыненко С Д Моисеев Ю М Кисе1ев

ГО́МБЕРГА – БА́ХМАНА – ХЕЯ РЕАКЦИЯ (Гомберга – Бахмана р-ция, Гомберга р-ция), синтез несимметрич диарилов арилированием ароматич соед диазосоединениями или N-иитрозоацетиламинами

$$ArN_2X + Ar'H \rightarrow Ar—Ar'$$

$$ArN(NO)COCH_3 + Ar'H \rightarrow Ar—Ar'$$

В кач-ве диазосоединения применяют соли диазония (X = = Cl, Br), диазогидроксиды (X = OH), диазоацетаты (X = = $OCOCH_3$) или диазоаминосоединения (X = NR_2) При наличии заместителей в бензольном кольце арилирование всегда идет в *орто-* или *пара*-положение, причем скорость р-ции возрастает в ряду $O_2NC_6H_5 > ClC_6H_5 > BrC_6H_5 >$ $> CH_3C_6H_5 > C_6H_6$ При использовании диазоацетатов процесс осуществляют обычно в водном р-ре NaOH или CH_3COONa при охлаждении В среде пиридина р-ция протекает в отсутствие щелочи при 20–70 °С Р-цию с диазоаминосоединениями проводят в орг р-рителе в присут ледяной CH_3COOH или сухого HCl при 60–140 °С При применении N-нитрозоацетиламинов их раств в ароматич компоненте при 20–40 °С Твердые ароматич соед арилируют в среде $CHCl_3$ или CCl_4 Выход диарилов при использовании N-нитрозоацетиламинов составляет ок 50%, в остальных случаях 10–20% Осн побочная р-ция – образование линейных полиарилов

Механизм реакции включает образование свободных радикалов

$$ArN_2X \xrightarrow{NaOH} Ar^{\cdot} + N_2 + X^{\cdot}$$

$$Ar^{\cdot} + Ar'H \rightarrow Ar—Ar' + H^{\cdot}$$

Подобным образом, как в Г – Б – Х р, происходит арилирование гетероциклич соединений В случае тиофена образуется смесь 2- и 3-арилтиофенов, арилирование фурана протекает региоспецифично в положение 2

Р-цию используют для получения терфенилов и монозамещенных дифенилов Она открыта М Гомбергом и В Бахманом в 1924, позднее исследовалась Д Хеем и У Гривом, предложившими применять N-нитрозоацетиламины и использовать CH_3COONa вместо NaOH

Лит Бахманн В Е, Гофманн Р А в сб Органические реакции пер с англ сб 2 М 1950 с 244–84 Де-Тар Д Л, там же, сб 9 М, 1959 с 529 600 Девис Д И Перрет М Дж Свободные радикалы в органическом синтезе пер с англ М 1980 с. 41 48

Г Л Мищенко

ГОМОГЕННАЯ СИСТЕМА (от греч homogenes – однородный), состоит из одной фазы, т е не содержит частей, различающихся по св-вам и разделенных пов-стями раздела Это не означает, что в Г с отсутствуют любые неоднородности Тепловое движение частиц, составляющих Г с, приводит к *локальным неоднородностям, обусловленным* флуктуациями плотности или концентрации (в р-рах), а в случае полярных и асимметричных молекул – и флуктуациями ориентации Тепловые флуктуации – причина рассеяния света в газообразных, жидких и кристаллических Г с

Г с является макроскопически неоднородной, если она находится во внеш поле (газ в поле тяготения, поверхностный слой жидкости или р-ра вблизи границы с др фазой, тонкие пленки и др) В этом случае локальные термодинамич характеристики зависят (причем непрерывным образом) от координат рассматриваемого элемента объема При этом, однако, в системе не имеется частей, разделенных пов-стью раздела, т е она остается гомогенной Г с может быть изотропной (газы, жидкости) и анизотропной (большинство твердых и жидких кристаллов, см *Анизотропия*) Кроме того, в изотропных Г с может возникать анизотропия во внеш поле

Промежуточными между Г с и *гетерогенными системами* являются микрогетерогенные системы мицеллярные системы (см *Микроэмульсии*)

ГОМОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ, хим р-ции, протекающие полностью в одной фазе Примеры Г р в газовой фазе термич разложение оксида азота $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$, хлорирование метана $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$, горение этана $2C_2H_6 + 7O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6H_2O$, образование озона в земной атмосфере $3O_2 \rightarrow 2O_3$ В жидкой фазе гомогенно протекают разнообразные гомолитич р-ции распада молекул на радикалы, нуклеоф и электроф замещения, отщепления, перегруппировки, а также цепные р-ции (галоидирование, *окисление, полимеризация*) Скорость простой Г р при постоянном объеме подчиняется *деиствующих масс закону* Г р между реагентами, первоначально находящимися в разных фазах, возможны при условии, что диффузия реагентов в ту фазу, где идет р-ция, много быстрее самой р-ции При относительно медленной диффузии реагентов и быстром хим взаимод р-ция протекает на границе раздела фаз (см *Гетерогенные реакции*)

Кинетич особенности и механизм Г р определяются условиями взаимод реагентов в данной фазе Важный тип Г р – *цепные реакции*

ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ, ускорение хим р-ции в присутствии катализатора, к-рый находится в одной фазе с исходными *реагентами (субстратами)* в газовой фазе или р-ре При Г к, как и при *гетерогенном катализе*, катализатор в р-ции не расходуется, однако является ее необходимым участником, без катализатора р-ция протекает гораздо медленнее или не идет вовсе

Механизм гомогенно-каталитических реакцнй. Можно выделить сравнительно небольшую группу процессов, в к-рых участие катализатора не связано с образованием определенного хим соед с субстратом К таким процессам относится, напр, катализ парамагн частицами синглет-триплетного превращения карбенов (изменяется электронный спин молекулы) или орто-, пара-превращение H_2 (изменяется ядерный спин) Формально к Г к можно отнести газофазные *р-ции рекомбинации атомов и простейших радикалов* в присут химически инертных частиц, к-рые, участвуя

в тройном соударении, обеспечивают отвод энергии, выделяющейся при образовании хим. связи. Однако в огромном большинстве случаев механизм Г. к., как и гетерог. катализа, включает более или менее сложное хим. превращ. катализатора в р-циях.

Рассмотрим в кач-ве примера Г. к. окислит.-восстановит. некомплементарной р-ции, т. е. такой р-ции, в к-рой число электронов, отдаваемых одной частицей восстановителя и принимаемых одной частицей окислителя, не совпадает. В р-ции $2Ce^{4+} + Tl^{+} \rightarrow 2Ce^{3+} + Tl^{3+}$ последовательное одноэлектронное окисление Tl^{+}

$$(Tl^{+} \xrightarrow{Ce^{4+}} Tl^{2+} \xrightarrow{Ce^{4+}} Tl^{3+})$$

затруднено из-за высокого окислит.-восстановит. потенциала пары Tl^{2+}/Tl^{+} (для пары Tl^{3+}/Tl^{2+} этот потенциал значительно ниже). В присут. ионов Mn р-ция протекает по многостадийному механизму:

$$Ce^{4+} + Mn^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Mn^{3+}$$
$$Ce^{4+} + Mn^{3+} \rightarrow Ce^{3+} + Mn^{4+}$$
$$Mn^{4+} + Tl^{+} \rightarrow Mn^{2+} + Tl^{3+}$$

Ионы Mn переводят одноэлектронный перенос в р-циях Mn^{2+} и Mn^{3+} с Ce^{4+} в двухэлектронный – в р-ции Mn^{4+} с Tl^{+} (все р-ции с участием ионов Mn комплементарны). Протекание всех стадий облегчается из-за того, что для пар Mn^{4+}/Mn^{3+} и Mn^{3+}/Mn^{2+} окислит.-восстановит. потенциалы близки и расположены между значениями этих потенциалов для пар Ce^{4+}/Ce^{3+} и Tl^{3+}/Tl^{+}.

В радикально-цепных процессах в присут. нек-рых в-в может ускоряться образование радикалов в р-циях зарождения или разветвления цепи. Так, при окислении орг. в-ва RH в присут. ионов Co в небольшой концентрации ускоряется разветвление цепи, а при высокой концентрации этих же ионов – также и развитие цепи. Каталитич. механизм распада гидропероксида включает следующие стадии:

$$RO_2H + Co^{2+} \rightarrow RO^{\cdot} + Co^{3+} + OH^{-}$$
$$RO_2H + Co^{3+} \rightarrow RO_2^{\cdot} + Co^{2+} + H^{+}$$

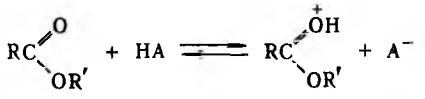
Развитие цепи каталитически ускоряется по схеме:

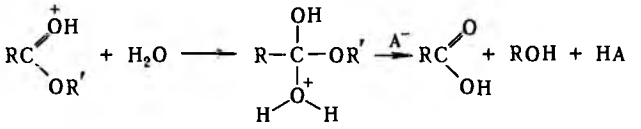
$$Co^{3+} + RH \rightarrow R^{\cdot} + Co^{2+} + H^{+}$$

Эта же р-ция может дополнительно ускоряться в присут. ионов Br^{-}, к-рые играют роль сокатализатора:

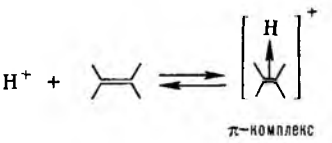
$$Co^{3+} + Br^{-} \rightarrow Co^{2+} + Br^{\cdot}$$
$$Br^{\cdot} + RH \rightarrow HBr + R^{\cdot} \text{ (или } H^{+} + Br^{-} + R^{\cdot})$$

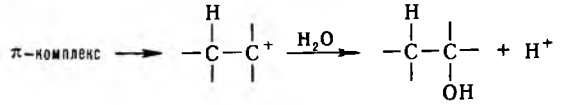
В кислотно-основном Г. к. под действием катализатора обычно усиливаются электроф. или нуклеоф. св-ва молекул реагентов. К-ты и основания, ускоряющие такие р-ции, могут служить катализаторами в недиссоциированной форме (общий кислотно-основной катализ) либо воздействовать на субстрат ионами H_3O^{+} и OH^{-} (специфич. кислотно-основной катализ). Напр., при кислотном гидролизе сложных эфиров каталитич. действие к-ты HA связано с протонированием карбонильной группы, что облегчает последующее присоединение воды:



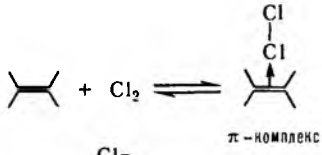


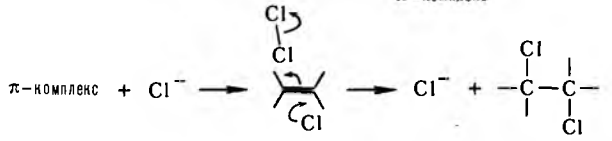
При гетеролитич. присоединении по кратным связям молекулы AD (A – акцепторная, D – донорная часть молекулы) катализатором м. б. более сильный, чем AD, акцептор (электрофил) A или донор (нуклеофил) D. Напр., при гидратировании олефинов к-та H^{+} служит катализатором, т. к. облегчает последующее взаимод. с водой:





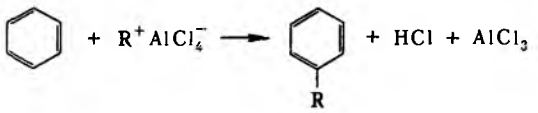
При присоединении Cl_2 или HCl катализатором м. б. ион Cl^{-}:





Апротонные к-ты могут катализировать гетеролитич. р-ции непосредственно или образуя сильную протонную к-ту, если в системе присутствует вода или др. слабая протонная к-та. В р-ции Фриделя – Крафтса (алкилирование ароматич. соед.) катализатором служит $AlCl_3$, усиливающий электроф. св-ва алкильной группы в алкилгалогениде RCl:

$$RCl + AlCl_3 \rightleftharpoons R^{+}AlCl_4^{-}$$

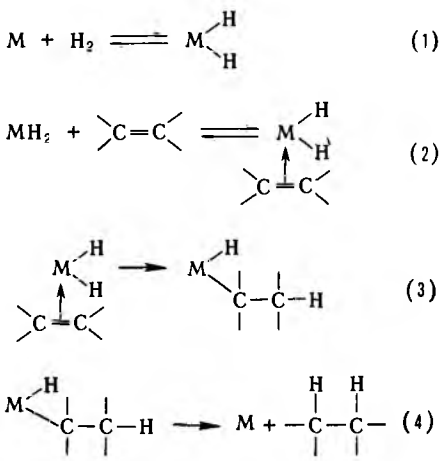


Особенно высокой каталитич. активностью в гетеролитич. р-циях обладают т. наз. бифункциональные катализаторы – соед., молекулы к-рых включают как акцепторную, так и донорную группы. Р-ция в этом случае идет через циклич. переходное состояние. Так, 2-гидроксипиридин – хороший катализатор мутаротации глюкозы вследствие одноврем. участия в р-ции донорного атома N и акцепторной группы OH гидроксипиридина. Активность 2-гидроксипиридина существенно выше, чем эквивалентной смеси пиридина и фенола, взятых в тех же концентрациях. Усиление каталитич. эффекта по сравнению с монофункциональными катализаторами определяется прежде всего энтропийным фактором – уменьшением числа частиц, образующих активиров. комплекс.

В металлокомплексном Г. к. р-ции ускоряются в присут. комплексных соед. Ti, Fe, Cu, Pt и др. переходных металлов, к-рые способны к образованию комплексов с молекулами субстратов. Каталитич. активность м. б. обусловлена след. факторами: 1) пространств. близостью молекул субстратов, входящих как лиганды в координац. сферу металла, 2) ослаблением хим. связей в молекулах субстратов и снижением энергии активации при их разрыве; 3) усилением вследствие электронных эффектов донорных или акцепторных св-в молекул субстратов, входящих в металлокомплекс; 4) снятием запретов по симметрии молекулярных орбиталей благодаря участию *d*-орбиталей метал-

лов; 5) возможностью многоэлектронных р-ций с использованием *d*-электронов переходных металлов в некомплементарных окислит.-восстановит. р-циях с субстратами, для к-рых последовательное одноэлектронное окисление или восстановление термодинамически затруднено. Комплексы переходных металлов, кроме того, иногда облегчают образование своб. радикалов, что обеспечивает возможность катализа радикальных и радикально-цепных р-ций.

Металлокомплексные соед. катализируют гидрирование, окисление, полимеризацию, карбонилирование олефинов и ацетиленов, фиксацию азота, диспропорционирование олефинов, активацию и разл. р-ции алканов и др. Типичный механизм металлокомплексного Г. к. рассмотрен на примере каталитич. гидрирования олефинов. Он включает стадии окислит. присоединения H_2 (1), образование комплекса с олефином (2), внедрение молекулы олефина по связи M—H (3), восстановит. отщепление алкана (4):



Т. обр., во всех типах Г. к. катализатор, как правило, обеспечивает новый хим. механизм процесса. Каталитич. р-ции происходят в неск. стадий, в одной из к-рых частица катализатора входит в каталитич. цикл, а в другой выделяется в своб. состоянии, чтобы вновь участвовать в р-ции. В этом смысле гомогенно-каталитич. р-ции подобны цепным; их принципиальное отличие заключается в том, что в цепных р-циях скорость образования продукта больше скорости образования активного центра (скорости инициирования цепи) в ν раз (ν – длина цепи), тогда как в каталитич. процессах скорость образования активного центра катализатора больше скорости образования продукта или этот активный центр присутствует в системе заранее.

Кинетика гомогенно-каталитич. р-ций определяется их механизмом (см. *Каталитических реакций кинетика*).

Практическое применение. Г. к. используют для пром. получения: спиртов – гидратацией олефинов в присут. к-т (H_2SO_4, H_3PO_4); нитробензола и др. нитросоединений – нитрованием ароматич. соед. в присут. H_2SO_4; уксусной к-ты – карбонилированием метанола в присут. комплексов Rh (сокатализатор – HI); терефталевой к-ты – окислением *п*-ксилола в присут. солей Co; альдегидов – гидроформилированием олефинов в присут. карбонилов Co; лекарств, напр. L-ДОФА, – энантиоселективным гидрированием аминокислоты в присут. комплекса Rh с хиральными лигандами и др. Многие р-ции с участием металлокомплексных соед. по высокой регио- и стереоселективности приближаются к реакциям ферментативного катализа. Использование принципов действия ферментов позволяет разрабатывать принципиально новые гомогенно-каталитические процессы.

Лит Гаммет Л, Основы физической органической химии, пер с англ, М, 1972, с 407-45, Дженкс В, Катализ в химии и энзимологии, пер с англ, М, 1972, Литвиненко Л М Олейник Н М, *Органические катализаторы и гомогенный катализ*, К, 1981 Parshall G W, Homogeneous catalysis N Y, 1980

А Е Шилов

ГОМОЛИТИ́ЧЕСКИЕ РЕА́КЦИИ (от греч. homós – равный, одинаковый, общий и lýsis – разложение, распад), протекают с гомолизом хим. связи, т е с таким ее разрывом, при к-ром электронная пара, осуществляющая связь, разделяется между образующимися фрагментами (своб. радикалами):

$$A:B \longrightarrow A^{\bullet} + B^{\bullet}$$

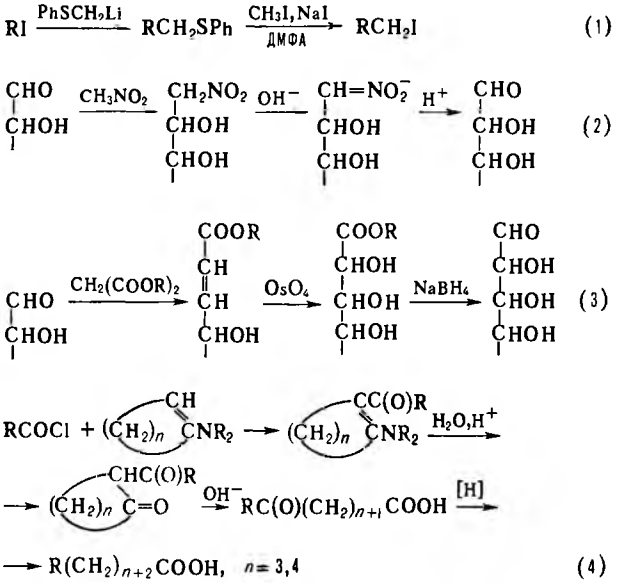
Иногда к гомологическим относят все р-ции, протекающие с участием и образованием своб. радикалов или ион-радикалов (см. *Радикалы свободные*, *Одноэлектронный перенос*).

Для осуществления Г. р. обычно используют термохим., каталитич., фотохим., радиационно-хим. и электрохим. методы. Возможность реализации р-ции определяется энергией диссоциации связи. В газовой фазе гомолиз протекает значительно легче, чем гетеролиз (см. *Гетеролитические реакции*).

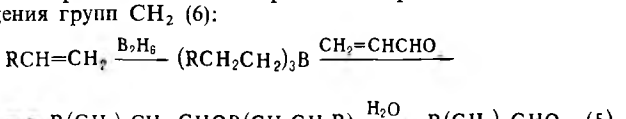
По гомолитич. механизму протекают мн. цепные р-ции, напр. фотогалогенирование предельных углеводородов (металепсия), радикальная полимеризация, нитрование алифатич. соединений.

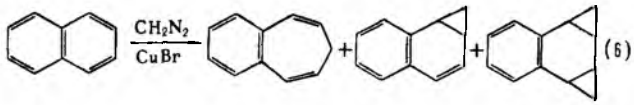
Лит Нонхибел Д, Уолтон Д, Химия свободных радикалов, пер с англ, М, 1977

ГОМОЛОГИЗА́ЦИЯ (от греч. homólogos – соответствующий, подобный), получение гомолога в результате удлинения цепи молекулы на один, два или неск. атомов С (одно-, двух-, трехуглеродная Г. и т. д.). Как правило, для этого вводятся группы $\rangle CH_2$, в случае сахаров – $\rangle CH(OH)$. Обычно Г. – результат многостадийного синтеза, включающего изменение функц. группы с послед. ее регенерированием. Примеры одноуглеродной Г. – *Арндта – Айстерта реакция*, действие гетерозамещенных метил-анионов из сульфидов, сульфоксидов или селеноксидов на алкилиодиды (см., напр., ур-ние 1), р-ция Соудена – Фишера (2); двухуглеродной – р-ция Кочеткова – Дмитриева (3); пяти- и шестиуглеродной – р-ция Хюнига (4).



Иногда к Г. относят удлинение цепи олефинов с введением функц. групп при гидроборировании и послед. конденсации с ненасыщ. соединениями (5), а также расширение циклов или образование конденсиров. циклопропанов за счет введения групп CH_2 (6):





Г. широко используют в орг. синтезе, особенно в химии сахаров.

Лит Мищенко Г Л, Вацуро К В, Синтетические методы в органической химии, М, 1982
К В Вацуро, Е М Рохлин

ГОМОЛОГИ́ЧЕСКИЙ РЯД, последовательность орг. соед. с одинаковыми функц. группами и однотипным строением, каждый член к-рой отличается от соседнего на постоянную структурную единицу (гомологич. разность), чаще всего метиленовую группу $—CH_2—$. Члены Г. р. наз. гомологами. Примеры Г. р.: ряд алканов (общая ф-ла C_nH_{2n+2}) – метан CH_4, этан C_2H_6, пропан C_3H_8 и т. д.; алкенов (C_nH_{2n}) – этилен C_2H_4, пропилен C_3H_8 и т. д.; одноосновных насыщ. спиртов ($C_nH_{2n+1}OH$) – метанол CH_3OH, этанол C_2H_5OH, пропанол C_3H_7OH и т. д.

В полимергомологич. рядах различие между однотипными макромолекулами определяется кол-вом слагающих их мономерных звеньев, напр. групп $—CF_2—$ в политетрафторэтилене, $—CHClCH_2—$ в поливинилхлориде. Последовательность соед. с сопряженными двойными связями, каждый член к-рой отличается от соседнего на группу $—CH=CH—$, образует т. наз. винилогич. ряд (см. *Винилогия*).

В Г. р. многие физ. св-ва закономерно изменяются. Напр., т-ры кипения в середине ряда соед. с неразветвленной цепью (C_5–C_{14}) различаются у соседних гомологов на 20–30 °С; гомологич. разности $—CH_2—$ соответствует возрастание теплоты сгорания на 630–640 кДж/моль и молекулярной рефракции на 4,6 для D-линии натрия. У высших членов гемологического ряда эти различия постепенно сглаживаются.

При общности для членов одного Г. р. многих хим. св-в и способов получения им иногда присущи различия. Особенно заметны отклонения от типичных св-в у первых членов Г. р. Так, малоновая к-та $HOOCCH_2COOH$ легко декарбоксилируется при нагр., тогда как соседний с ней член ряда – янтарная к-та $HOOCCH_2CH_2COOH$ в аналогичных условиях образует циклич. ангидрид. Константа диссоциации муравьиной к-ты HCOOH примерно в 12 раз больше, чем уксусной CH_3COOH и др. ее гомологов. Метанол CH_3OH по токсичности резко отличается от остальных спиртов своего Г. р. Формальдегид CH_2O при действии щелочи претерпевает р-цию Канниццаро, остальные альдегиды жирного ряда в этих условиях осмоляются.

К понятию Г. р. близко примыкают понятия об изологич. и генетич. рядах. Изологич. ряд – последовательность соед. с одинаковыми функц. группами, но с возрастающей ненасыщенностью (изологич. разность – 2H). Примеры: этан – этилен – ацетилен; циклогексан – циклогексен – циклогексадиен – бензол. Генетич. ряд содержит соед. с одинаковым числом атомов углерода, но разными функц. группами, напр. этан – этилхлорид – этанол – ацетальдегид – уксусная к-та.

Лит Жданов Ю А, Гомология в органической химии, [М], 1950

ГОМОПОЛИМЕ́РЫ, см. *Высокомолекулярные соединения.*

ГОМОТО́ПИЯ, см. *Топные отношения.*

ГОНАДОЛИБЕРИ́Н (гонадотропин-рилизинг фактор, рилизинг фактор лютеинизирующего и фолликулостимулирующего гормонов, ЛГ/ФСГ – РФ), пептидный гормон гипоталамуса. Первичная структура Г. у человека и др. позвоночных: $\overset{1}{\text{PyrGlu}}—\overset{2}{\text{His}}—\overset{3}{\text{Trp}}—\overset{4}{\text{Ser}}—\overset{5}{\text{Tyr}}—\overset{6}{\text{Gly}}—\overset{7}{\text{Leu}}—\overset{8}{\text{Arg}}—\overset{9}{\text{Pro}}—\overset{10}{\text{Gly}}—NH_2$ (PyrGlu – пироглутаминовая к-та, др. буквенные обозначения см. в ст. *Аминокислоты*); мол. м. 1182. В организме Г. образуется из высокомол. предшественника и транспортируется в гипофиз, где стимулирует секрецию в кровь лютеинизирующего и фолликулостимулирующего гормонов (гонадотропинов), к-рые действуют на гонады и регулируют секрецию половых стероидов. Благодаря этому Г. играет важную роль в регуляции репродуктивной ф-ции человека и животных, стимулирует сперматогенез у самцов и созревание фолликулов у самок, индуцирует овуляцию, влияет на сексуальное поведение.

Молекулярный механизм действия Г. в гипофизе включает связывание с мембранными рецепторами клеток, что приводит к ускорению обмена кислых фосфолипидов (напр., фосфатидилинозитолов, фосфатидовых к-т) и увеличению в клетках концентрации ионов Ca^{2+}. Эти процессы способствуют освобождению гонадотропинов. Синтез последних при длительном воздействии Г. на гипофиз происходит при участии фермента аденилатциклазы.

Установлена важная роль первых трех аминокислотных остатков в молекуле Г. для проявления им биол. активности и боковых цепей аминокислотных остатков в положениях 2, 3 и 6 для связывания с рецептором. Модификация последних позволила получить высокоактивные и длительно действующие аналоги Г. Так, пептид, образующийся при замене в Г. первого аминокислотного остатка на остаток N-ацетилаланина, второго – на остаток D-N-(*n*-хлорфенил)аланина, третьего и четвертого – на остаток D-триптофана, представляет собой мощный блокатор овуляции. При замене в Г. аминокислотного остатка в положении 6 на остаток D-триптофана, а также при ряде др. модификаций Г. образуются пептиды, к-рые при непродолжит. действии индуцируют пролонгированное освобождение гонадотропинов и овуляцию, а при длительном – угнетают секрецию этих гормонов и ф-ции гонад.

Синтетич. препараты Г. применяют в медицине для дифференц. диагностики и лечения нарушений репродуктивной ф-ции, для контроля за рождаемостью и лечения нек-рых форм гормонально зависимых опухолей, напр. рака простаты.

Лит Baba Y, [a o], «Biochemical and Biophysical Research Communications», 1971, v 44, № 2, p 450–63, Growley W, Mc Arthur J, «Journal of Clinical Endocrynology and Metabolism», 1980 v 51, p 173–75, Conn P [a o], «Endocrinology Review» 1981, v 2 № 2 p 174 85 Naor Z, Javin E, «Endocrinology», 1982, v 111, № 5 p 1615–19 Raymond V [a o], «Molecular and Cellular Endocrinology», 1984, v 36, p 157 64
3 Ф Утешева

ГОРЕ́НИЕ, физ.-хим. процесс, при к-ром превращение в-ва сопровождается интенсивным выделением энергии и тепло- и массообменом с окружающей средой. В отличие от *взрыва* и *детонации* протекает с более низкими скоростями и не связано с образованием ударной волны. В основе Г. лежит хим. р-ция, способная протекать с прогрессирующим самоускорением вследствие накопления выделяющегося тепла (тепловое Г.) или активных промежут. продуктов (цепное Г.). Наиб. распространено тепловое Г.; цепное Г. в чистом виде встречается сравнительно редко, гл. обр. в случае нек-рых газофазных р-ций при низких давлениях.

Условия термич. самоускорения м. б. обеспечены для всех р-ций с достаточно большими тепловыми эффектами и энергиями активации. Наиб. обширный класс р-ций Г.– окисление углеводородов, напр. при Г. прир. топлив, водорода, металлов и т. п.; окислители – кислород, галогены, нитросоединения, перхлораты. В режиме Г. могут происходить: разложение озона, ацетилена, гидразина, динитрогликоля, метилнитрата и др.; окислит.-восстановит. р-ции, в к-рых восстановители – элементы с высоким сродством к кислороду (Ca, Al, Si, Mg и др.); синтез из элементов оксидов, галогенидов, халькогенидов, гидридов, интерметаллидов, тугоплавких нитридов и карбидов.

Г. может начаться самопроизвольно в результате самовоспламенения либо быть инициированным зажиганием (см. *Воспламенение*). При фиксиров. внеш. условиях (давление, т-ра, размеры реактора, параметры тепло- и массопереноса и др.) непрерывное Г. может протекать в стационарном режиме, когда осн. характеристики процесса – скорость р-ции, кол-во тепла, выделяющегося в единицу времени (мощность тепловыделения), т-ра и состав продуктов – не изменяются во времени, либо в периодич. режиме, когда эти характеристики колеблются около своих средних значений. Вследствие сильной нелинейной зависимости скорости

р-ции от т-ры Г. отличается высокой чувствительностью к внеш. условиям: при их незначит. изменении медленная р-ция может перейти в режим Г. или, наоборот, развитое Г. может прекратиться. Это же св-во Г. обусловливает существование неск. стационарных режимов при одних и тех же условиях (гистерезисный эффект).

Теория горения.

При адиабатич. сжигании горючей смеси, т.е. в отсутствие теплообмена между реагирующей системой и окружающей средой, м.б. рассчитаны кол-во выделившегося при Г. тепла, т-ра $T_Г$, к-рая была бы достигнута при полном сгорании (т. наз. адиабатич. т-ра Г.), и состав продуктов, если известны состав исходной смеси и термодинамич. ф-ции исходной смеси и продуктов. Если состав продуктов заранее известен, $T_Г$ м.б. рассчитана из условия равенства внутр. энергии системы (при пост. объеме) или ее энтальпии (при пост. давлении) в исходном и конечном состояниях с помощью соотношения: $T_Г = T_0 + Q_Г/C$, где T_0 – начальная т-ра смеси, C – средняя в интервале т-р от T_0 до $T_Г$ уд. теплоемкость исходной смеси (с учетом ее изменения при возможных фазовых переходах), $Q_Г$ – уд. теплота сгорания смеси при т-ре $T_Г$. При относительном содержании a_0 в смеси компоненты, полностью расходуемой в р-ции (напр., горючего), $Q_Г = Q \cdot a_0$, где Q – тепловой эффект р-ции Г. Значение $T_Г$ при пост. объеме больше, чем при пост. давлении, поскольку в последнем случае часть внутр. энергии системы расходуется на работу расширения. На практике условия адиабатич. Г. обеспечиваются в тех случаях, когда р-ция успевает завершиться прежде, чем станет существенным теплообмен между реакц. объемом и окружающей средой, напр. в камерах сгорания крупных реактивных двигателей, в больших реакторах, при быстро распространяющихся волнах горения.

Термодинамич. расчет дает лишь частичную информацию о процессе – равновесный состав и т-ру продуктов. Полное описание Г., включающее также определение скорости процесса и критич. условий при наличии тепло- и массообмена с окружающей средой, можно провести только в рамках макрокинетич. подхода, рассматривающего хим. р-цию во взаимосвязи с процессами переноса энергии и в-ва (см. *Макрокинетика*). В случае заранее перемешанной смеси горючего и окислителя р-ция Г. может происходить во всем пространстве, занятом горючей смесью (объемное Г.), или в сравнительно узком слое, разделяющем исходную смесь и продукты и распространяющемся по горючей смеси в виде т. наз. волны Г. В неперемешанных системах возможно диффузионное Г., при к-ром р-ция локализуется в относительно тонкой зоне, отделяющей горючее от окислителя, и определяется скоростью диффузии реагентов в эту зону.

Объемное горение происходит, напр., в теплоизолиров. реакторе идеального перемешивания (см. *Безградиентный реактор*), в к-рый поступает при т-ре T_0 исходная смесь с относит. содержанием горючего a_0; при другой т-ре T реактор покидает смесь с иным относит. содержанием горючего a. При полном расходе G через реактор условия баланса энтальпии смеси и содержания горючего при стационарном режиме Г. могут быть записаны ур-ниями:

$$G(Qa_0 + CT_0) = G(Qa + CT) \quad (1)$$

$$Ga_0 - Ga = w(a, T)V, \quad (2)$$

где $w(a, T)$ – скорость р-ции Г., V – объем реактора. Используя выражение для термодинамич. т-ры $T_Г$, можно из (1) получить: $a = a_0(T_Г - T)/(T_Г - T_0)$ и записать (2) в виде:

$$q_-(T) = q_+(T), \quad (3)$$

где $q_-(T) = GC(T - T_0)$ – скорость отвода тепла из реактора с продуктами сгорания, $q_+(T) = Qw(a, T)V$ – скорость выделения тепла при р-ции. Для р-ции n-го порядка с энергией активации E

$$w = k_0 e^{-E/RT} a^n = k_0 e^{-E/RT} \left(\frac{T_Г - T}{T_Г - T_0}\right)^n a_0^n$$

(k_0 – предэкспоненц. множитель в ур-нии Аррениуса). На диаграмме $q - T$ (рис. 1) зависимость $q_-(T)$ выражается прямой линией, угол наклона к-рой тем больше, чем больше расход через реактор; $q_+(T)$ выражается кривой с резким максимумом вблизи $T_Г$. Восходящая ветвь этой кри-

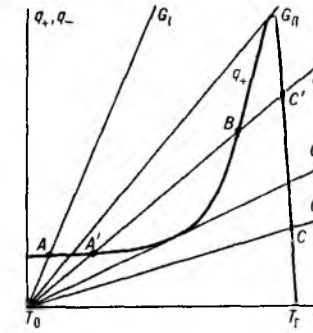


Рис. 1. Зависимость скоростей тепловыделения q_+ и теплоотвода q_- от т-ры T реагирующей системы при разл. значениях расхода через реактор G (пояснения в тексте); T_0 – т-ра окружающей среды. $T_Г$ – адиабатич. т-ра горения.

вой обусловлена быстрым ростом скорости р-ции с т-рой (в выражении для w осн. вклад дает экспоненц. множитель); при значит. выгорании горючего смесь сильно разбавляется продуктами, преобладающее влияние на скорость р-ции начинает давать множитель a^n и р-ция резко замедляется. Поскольку для р-ций Г. характерны большие значения E, максимум на кривой $q_+(T)$ выражен очень резко и сильно смещен к $T_Г$, т.е. наиб. быстро реагирует смесь, сильно нагретая выделяющимся теплом, хотя и значительно разбавленная продуктами. При разл. расходах G условия баланса (1) и (2), к-рым отвечают точки пересечения $q_+(T)$ и $q_-(T)$, могут выполняться при разл. т-рах. Соответственно и р-ция может протекать по-разному: в низкотемпературном режиме без прогрессирующего самоускорения, с незначит. саморазогревом ($T \simeq T_0$) и выгоранием горючего ($a \approx a_0$) (точка A на рис. 1 при расходе G_1) или в режиме Г. при высоких т-рах ($T \approx T_Г$) и больших степенях выгорания ($a \approx 0$) (точка C на рис. 1 при расходе G_3). Переходы между этими двумя режимами – в о с п л а м е н е н и е смеси и ее п о г а с а н и е – происходят скачкообразно при критич. расходах G_B и $G_П$ соотв., причем всегда $G_B < G_П$. При промежут. расходах $G_B < G < G_П$ возможен также неустойчивый режим протекания р-ции при нек-рой промежут. т-ре (точка B на рис. 1 при расходе G_2), когда любое малое случайное возмущение расхода приводит р-цию в один из устойчивых режимов (A' или C'). Гистерезисный эффект, свойственный Г., заключается в том, что при любом расходе G в интервале от G_B до $G_П$ м.б. реализованы оба устойчивых режима – высокотемпературный (собственно Г.) и низкотемпературный, в зависимости от того, достигнуто ли данное значение G увеличением расхода со стороны значений, меньших G_B, или уменьшением его со стороны значений, больших $G_П$.

Критич. и гистерезисные явления, характерные для Г., возникают не только при изменении расхода, но и при изменении др. внеш. условий (T_0, V и т.д.).

Волны горения обусловлены характерным св-вом Г. – способностью к распространению в пространстве, занятом горючей смесью. Начавшись в одном слое горючей смеси, заполняющей к.-л. объем, напр. трубу, р-ция Г. инициируется в соседних слоях вследствие их нагрева горячими продуктами или из-за диффузии активных центров из реагирующего слоя. В результате возникает распространяющийся вдоль трубы фронт Г., перед к-рым находится горючая смесь при начальной т-ре T_0, за ним – продукты сгорания при т-ре $T_П$. При отсутствии потерь тепла через стенки трубы $T_П = T_Г$. В стационарном режиме Г. все точки плоского волнового фронта перемещаются с одинаковой скоростью u, постоянной во времени. Скорость р-ции w, т-ра T и концентрация

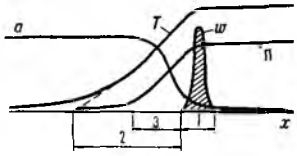


Рис. 2. Изменение скорости реакции w, т-ры T реагирующей системы, концентраций горючего a и продуктов П вдоль координаты x распространения фронта горения; *1* – зона реакции, *2* – зона прогрева, *3* – зона диффузии.

горючей компоненты a распределены во фронте Г. неравномерно, образуя вдоль координаты распространения фронта x три зоны (рис. 2). В т. наз. зоне реакции *1* т-ра принимает значения в узком интервале $\Delta T \approx RT_\Gamma^2/E$ вблизи T_Γ, а скорость р-ции максимальна. В зоне прогрева *2* скорости р-ции и тепловыделения существенно меньше, осн. роль в тепловом балансе смеси играет тепловой поток из зоны р-ции. Под воздействием этого потока горючая смесь настолько быстро нагревается до высоких т-р, что компоненты не успевают прореагировать. В зоне диффузии *3* осуществляется молекулярное смешение компонентов горючей смеси и продуктов р-ции. В результате диффузии концентрация горючего в зоне р-ции сильно снижается и смесь обогащается продуктами Г. Значения ширины зоны прогрева l_T и зоны диффузии l_D определяются коэф. температуропроводности смеси $\varkappa$ и диффузии продуктов D соотв.: $l_T \sim \varkappa/u$, $l_D \sim \varkappa/D$. Ширина зоны р-ции l_p для простой одностадийной р-ции во много раз меньше l_T: $l_p/l_T \sim RT_\Gamma^2/E(T_\Gamma - T_0)$. В случаях р-ции со сложным механизмом (напр., при сильном торможении р-ции продуктом) l_p м. б. сравнима и даже превосходить l_T.

В соответствии с текущими значениями T и a распределена во фронте Г. и полная энтальпия смеси H (рис. 3). При $\varkappa > D$ нагретые слои, обогащенные горючей смесью, имеют избыток энтальпии по сравнению с энтальпией H_0 исходной смеси ($\Delta H = H - H_0 > 0$); при $\varkappa < D$ недостаточно прогретая и сильно разбавленная продуктами смесь имеет недостаток энтальпии ($\Delta H < 0$). Избыток энтальпии во фронте Г. – причина неустойчивости стационарных волн Г. и возникновения колебательных режимов их распространения.

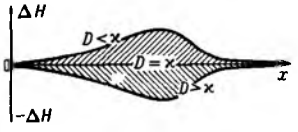


Рис. 3. Изменение энтальпии H реагирующей системы вдоль координаты x распространения фронта горения; $\varkappa$ и D – коэффициенты температуропроводности смеси и диффузии продуктов соответственно.

При сложных р-циях, протекающих по многостадийному механизму, структура фронта Г. может оказаться более сложной, чем в случае простой (одностадийной) р-ции. В зависимости от соотношения между кинетич. константами разл. стадий сложной р-ции эти стадии могут либо протекать в одной зоне (режим слияния), либо могут быть пространственно разделенными и взаимод. между собой посредством тепловых и диффузионных потоков (режим управления), либо не будут испытывать никакого взаимного влияния (режим отрыва). Скорость распространения фронта Г. с неск. зонами р-ции, как правило, определяется к.-л. одной из них (т. наз. ведущая зона).

Кол-во горючего, сгорающего на единице пов-сти фронта Г. в единицу времени, наз. массовой скоростью Г. m. Она определяется выражением: $m = \rho_0 u a_0 = \int_{-\infty}^{\infty} w[(T, x)a(x)]\,dx$, где ρ_0 – плотность исходной смеси. Расчет скоростей Г. – массовой m и линейной u – связан с отысканием распределения т-р и концентраций всех компонентов смеси во фронте Г. и требует совместного решения дифференц. ур-ний тепло- и массопереноса в реагирующей среде. Согласно Зельдовичу – Франк-Каменецкому, для простой (одностадийной) р-ции

$$m \approx \sqrt{(\lambda/C)w\gamma}, \qquad (4)$$

где λ – теплопроводность смеси, $\gamma = RT_\Gamma^2/E(T_\Gamma - T_0)$; значения λ и w соответствуют т-ре T_Γ, плотности смеси $\rho(T_\Gamma)$ и эффективной концентрации горючего в зоне р-ции $a_p = \gamma a_0/(2\gamma + D\rho C/\lambda)$. Из этой ф-лы следует, что из всех физ.-хим. св-в горючей смеси и характеристик тепло- и массопереноса наиб. влияние на m оказывает т-ра T_Γ, поскольку зависимость m от T_Γ соответствует экспоненц. закону, т. е. $m \sim e^{-E/2RT_\Gamma}$.

В реальных условиях распространение фронта Г. всегда сопровождается потерями тепла во внеш. среду (излучением, теплопроводностью), что приводит к уменьшению т-ры и скорости Г. по сравнению с их адиабатич. значениями. Если отношение интенсивности теплопотерь к мощности тепловыделения превышает нек-рое критич. значение, самораспространение р-ции по горючей смеси становится невозможным. Срыв Г. с ростом теплопотерь осуществляется скачком: непосредственно перед потуханием скорость Г. отлична от нуля и даже м. б. близка к скорости адиабатич. Г. Со срывом Г. вследствие теплопотерь связаны понятия разл. пределов Г. Так, если содержание воздуха в горючей смеси становится меньше стехиометрического, сильно уменьшаются скорости р-ции и тепловыделения. При неизменной теплоотдаче это приводит к росту отношения интенсивности теплопотерь к мощности тепловыделения. При нек-рой концентрации горючего это отношение достигает критич. значения, ниже к-рого смесь становится негорючей в данных условиях; соответствующая концентрация горючего наз. концентрационным пределом Г. Аналогично определяются пределы Г. по начальной т-ре, давлению, диаметру трубы и т. п.

Диффузионное горение имеет место в условиях, когда горючее и окислитель диффундируют в зону р-ции с противоположных сторон; таково, напр., Г. свечи, фитиля. Если при этом константа скорости k р-ции Г. много меньше константы скорости диффузии β, реагенты успевают перемещаться и р-ция протекает в обычном кинетич. режиме (относительно низкотемпературном). При $k \gg \beta$ реагенты взаимод. тотчас же после их поступления в зону р-ции, прежде чем они полностью перемешаются, и р-ция протекает в режиме Г., т. е. при высоких т-рах. Отношение диффузионных потоков реагентов определяется стехиометрией р-ции; концентрации горючего и окислителя в зоне р-ции малы, осн. компонент смеси – продукты сгорания, к-рые диффундируют в области, занятые горючим и окислителем (рис. 4). Выделяющееся при р-ции тепло передается горючему и окислителю, к-рые поступают в зону р-ции нагретыми до высокой т-ры. В отличие от Г. перемешанных смесей, т-ра диффузионного Г. зависит от отношения $D/\varkappa$. При $D = \varkappa$ она совпадает с т-рой Г. перемешанной стехиометрич. смеси горючего и окислителя, с уменьшением $D/\varkappa$ – падает. По этой причине диффузионное Г. не реализуется в конденсиров. средах, для к-рых значения $D/\varkappa$ очень малы; помимо газофазных систем, диффузионное Г. характерно для гетерог. р-ций на пов-сти (Г. твердых в-в, гетерог.-каталитич. Г.). Массовая скорость m диффузионного Г. определяется скоростью диффузии реагентов в зону р-ции. Рост m с увеличением скорости диффузии возможен лишь до определенного предела. Это предельное значение m близко по величине к массовой скорости Г. в пламени, распространяющемся по стехиометрич. смеси горючего и окислителя. По достижении предельного значения m р-ция переходит в низкотемпературный кинетич. режим (происходит срыв Г.). От начальной т-ры реагентов T_0 m прак-

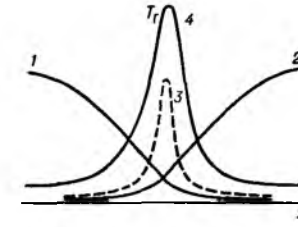


Рис. 4. Распределение концентрации окислителя (*1*), горючего (*2*), продуктов реакции (*3*) и т-ры смеси (*4*) во фронте диффузионного горения; x – пространственная координата, T_Γ – адиабатич. т-ра горения.

тически не зависит, однако при нек-ром минимальном для данного набора остальных параметров значении T_0 диффузионное Г невозможно.

Особенности горения в различных средах.

При Г газовых смесей на скорость распространения фронта Г. (пламени) и форму его пов-сти существенно влияет гидродинамич. течение среды. Скорость u распространения пламени по неподвижной среде зависит от состава смеси, т-ры и давления и является физ.-хим. характеристикой смеси. Она наз. нормальной, или фундаментальной, скоростью Г. Для р-ции n-го порядка $u \sim \exp(E/2RT_\Gamma)\cdot p^{n/2-1}$, где p – давление. Для разл. горючих смесей u составляет от неск. см/с до десятков м/с. Наблюдаемая скорость распространения пламени отличается от u из-за движения газа перед фронтом Г., напр. вследствие термич. расширения продуктов при распространении пламени от закрытого конца трубы к открытому. При Г. в больших объемах расширение продуктов приводит к гидродинамич. неустойчивости пламени – самопроизвольному искривлению его пов-сти, образованию на ней ячеистых структур и др.

В ламинарно движущейся горючей смеси пламя распространяется со скоростью u в направлении, нормальном к его пов-сти. Пламя имеет стабилизированную в пространстве форму при условии, что u равна нормальной составляющей скорости потока $v_н$. В случае вытекания из горелки радиуса r заранее перемешанной смеси со скоростью потока $v = \text{const}$ стабилизированная пов-сть пламени (т. н факел) имеет форму конуса с высотой $h = r\sqrt{v^2/u^2 - 1}$. С увеличением расхода горючего пов-сть пламени увеличивается, обеспечивая сгорание всей смеси. В случае диффузионного Г., напр. при ламинарном истечении горючего в атмосферу окислителя, форма пламени определяется условием равенства нулю на его пов-сти концентраций горючего и окислителя.

При турбулентном течении горючей смеси пульсации потока интенсифицируют тепло- и массоперенос в пламени, искривляют и дробят его пов-сть, расширяют зону р-ции, что приводит к резкому ускорению Г. Скорость распространения турбулентного пламени может превосходить u в десятки и сотни раз. В сильно шероховатых трубах турбулизация потока и ускорение пламени могут даже привести к переходу Г. в детонацию.

В конденсированных (безгазовых) системах ведущая Г. экзотермич р-ция протекает в твердой или жидкой фазе с образованием конденсиров. продуктов; газофазные в-ва либо не участвуют в р-ции, либо не влияют на распространение фронта Г. Примеры подобных процессов – Г. нек-рых термитных составов (смесей порошков оксидов и металлов-восстановителей), *самораспространяющийся высокотемпературный синтез*, фронтальная полимеризация. Для Г. безгазовых смесей характерна высокая плотность выделения энергии, скорость Г. для разл. систем принимает значения от 10^{-1} до 10 см/с и постоянна в широком интервале изменения давления; отсутствует диффузия продуктов в исходную смесь, изменение концентрации реагентов происходит только в пределах зоны р-ции (зоны *1* и *3* на рис. 2 сливаются в одну). Такая структура фронта Г обусловливает макс. кол-во избыточной энтальпии в прогретом слое в-ва перед зоной р-ции. В сочетании с высокой температурной чувствительностью скорости р-ции (сверхкритич. значения энергии активации р-ции E) это может привести к возникновению автоколебаний фронта Г с резкими пульсациями т-ры и скорости Г. Если пов-сть фронта велика, колебания отд точек теряют синхронность и возникают пространственно неоднородные нестационарные эффекты, напр. т наз. спиновое Г., при к-ром р-ция локализуется в небольшом ярком пятне, движущемся по спирали с пост скоростью в сторону несгоревшего в-ва (рис 5) При Г. смесей порошков, напр. металла с углеродом, часто возникают широкие (намного превышающие зону прогрева) зоны тепловыделения, обусловленные сильным торможением р-ции продуктами. Интенсивная р-ция, определяющая скорость распространения фронта Г, протекает при т-рах, намного меньших T_Γ, дальнейшее догорание растягивается на большое пространство.

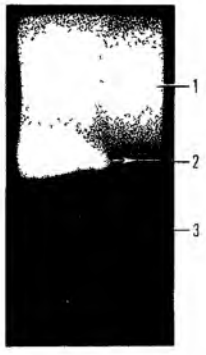


Рис 5 Спиновое горение тантала в азоте *1* сгоревшая часть образца (светятся горячие продукты горения), *2* очаг реакции, распространяющийся по спирали (стрелка указывает направление движения), *3* – несгоревшая часть образца (исходное вещество)

При Г. газифицирующихся конденсированных систем (напр., твердых и жидких ВВ) происходит интенсивное газовыделение вследствие испарения горючего или его хим. разложения, обусловленных потоком тепла из зоны Г. Ведущая Г. экзотермич. р-ция может протекать в образующейся газовой фазе (т. наз. летучие системы) либо в конденсиров. фазе (нелетучие системы) Стационарное Г. летучих систем описывается той же теорией, что и Г. газовых смесей с заранее перемешанными компонентами. В нелетучих системах выделение большого кол-ва газообразных продуктов может приводить к мех. разрушению и диспергированию в-ва вблизи пов-сти. В результате зона р-ции сильно растягивается и тепловыделение происходит в осн. в мелкодисперсной смеси частиц горючего и продуктов его первичного хим. разложения. Линейные скорости u Г. порохов и других ВВ составляют от долей мм/с до десятков см/с; аномально высокие u (десятки м/с) наблюдаются при проникновении горячих газообразных продуктов в поры гранулированного твердого топлива (конвективное Г.). Как и при Г. газов, для u характерна степенная зависимость от p типа $u \sim p^\nu$, где $\nu > 0$. Г. может сопровождаться нестационарными эффектами· погасанием при сбросе давления, колебаниями скорости и т-ры, искривлением пов-сти фронта и др., обусловленными избытком энтальпии в прогретом слое топлива и большим различием в плотности конденсиров. и газовой фаз.

Г. гетерогенных систем – твердых или жидких топлив в газообразном окислителе – может происходить так же, как и Г. гомогенных газовых смесей, если перемешивание компонентов происходит достаточно быстро и не лимитирует р-цию (напр., при распылении топлива из форсунки). При низкой дисперсности частиц горючего осуществляется режим диффузионного Г. При Г. капли жидкого топлива вокруг нее образуется диффузионное пламя, поддерживающее интенсивное испарение. Время диффузионного Г. частиц топлива пропорционально квадрату их размера. Помимо миним. размера, отвечающего пределу интенсификации диффузионного Г., существует макс размер частицы, при к-ром топливо не может гореть вследствие радиац. теплопотерь

Распространение пламени по взвеси частиц топлива в газе (аэровзвеси) протекает с большими скоростями ($\sim$ 10 м/с) вследствие того, что световое излучение от горящих частиц топлива нагревает исходную смесь на больших расстояниях перед фронтом Г В больших объемах Г. аэровзвеси может переходить в детонацию вследствие самоускорения пламени, а также из-за автотурбулизации течения газа горящими частицами твердого топлива.

При Г пористых в-в, напр. слоя частиц угля, распространение фронта Г сопровождается фильтрац течением газа, содержащего окислитель. Оно может возникать самопроизвольно вследствие поглощения либо выделения газа при р-ции или вынужденно, из-за задаваемого перепада давления Т-ра и состав продуктов зависят от кинетич., теплофиз. и фильтрац. характеристик системы. Т-ра Г. при вынужденной фильтрации окислителя через продукты может в неск.

раз превышать $T_Г$, рассчитанную на полное сгорание горючего, содержащегося в пористой среде. Напр., при фильтрац. выжигании нефтяного песка т-ра в зоне р-ции может составлять 600–800 °С при расчетной термодинамич. т-ре Г., равной 250–350 °С. Такое повышение т-ры смеси в зоне р-ции осуществляется за счет тепла, отбираемого газовым потоком у охлаждаемой части продуктов. При низком содержании окислителя в потоке газа все продукты могут оказаться охлажденными до т-ры вдуваемого газа, а горючее в-во – разогретым до т-ры Г. на большом расстоянии перед зоной р-ции. Др. характерные эффекты – неполное сгорание, срывы Г. при отсутствии внешн. теплопотерь, аномально низкие значения u (10^{-1}–1 см/мин). Возможны и нестационарные явления – автоколебания фронта Г., спиновое Г., образование ячеистых структур во фронте Г.

В макрогетерог. системах (крупные куски угля, пластины полимеров в атмосфере окислителя) возможно распространение диффузионного пламени вдоль пов-сти горючего материала. Скорость Г. определяется тепло- и массопереносом в передней кромке пламени и зависит от величины и направления потока газа, концентрации в нем окислителя, св-в горючего.

Практич. применения Г. развиваются по двум направлениям – энергетическому, в к-ром Г. используется для выделения энергии топлива, и технологическому, в к-ром назначение Г. – получение целевого продукта. Первое направление составляют теплоэнергетика, моторостроение, ракетная техника, разработка МГД-генераторов и др.; второе – доменный процесс, металлотермия, неполное сжигание углеводородов в произ-ве сажи, ацетилена, этилена, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, разработка нефтяных месторождений путем внутрипластового Г. и др. Изучение Г. имеет первостепенное значение в разработке научных основ пожаро- и взрывобезопасности (см. *Пожарная опасность*).

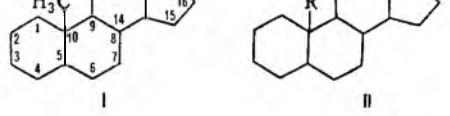
Лит · Хитрин Л. Н., Физика горения и взрыва, М., 1957; Льюис Б., Эльбе Г., Горение, пламя и взрывы в газах, пер. с англ., 2 изд., М., 1968; Процессы горения в химической технологии и металлургии, Черноголовка, 1975; Мержанов А. Г., Руманов Э. Н., Горение без топлива, М., 1978; Математическая теория горения и взрыва, М., 1980; Теория горения и взрыва, М., 1981

А. Г. Мержанов, А. П. Алдушин.

ГОРМО́НЫ животных (от греч. hormáō – привожу в движение, побуждаю), в-ва, вырабатываемые специализиров. клетками и железами внутр. секреции и регулирующие обмен в-в отдельных органов и всего организма в целом. Для всех Г. характерна большая специфичность действия и высокая биол. активность.

Химическое строение. Известно более 40 Г. человека и животных (см. табл.). По хим. строению их делят на три группы: производные аминокислот, стероидные и пептидные.

Г. первой группы (напр., *адреналин*, *тироксин*) по структуре близки к тирозину и триптофану (см. *Аминокислоты*). Стероидные Г., содержащие в своей основе структуру циклопентанпергидрофенантренового кольца, по числу углеродных атомов делят на три семейства: Г. коры надпочечников и прогестерон (C_{21}-стероиды) – производные прегнана (ф-ла I), мужские половые Г. (C_{19}-стероиды) – производные андростана (II, R = CH_3) и женские половые Г. (C_{18}-стероиды) – производные эстрона (II, R = H).



I

II

Пептидные Г. условно делят на четыре подгруппы: пептиды (*вазопрессин*, *окситоцин* и др.), полипептиды (*адренокортикотропин*, *глюкагон*, *инсулин*, *кальцитонин* и др.), простые белки (напр., *плацентарный лактоген*, *пролактин*, *соматотропин*) и гликопротеины (*лютеинизирующий гормон*, *фолликулостимулирующий гормон* и др.). Последние состоят из двух субъединиц, причем α-субъединицы во всех гликопротеинных Г. имеют очень сходное строение, тогда как строение β-субъединиц характерно для каждого Г. этой подгруппы и определяет специфику его действия.

Изучается взаимосвязь между структурой и ф-цией пептидных Г. Для этого при помощи фрагментации молекулы выявляют аминокислотные звенья, к-рые определяют биол. активность Г., путем хим. модификаций молекул Г. устанавливают роль разл. функц. групп.

Механизм действия. Стероидные Г., проникнув в клетку, связываются с цитоплазматич. рецепторами, образовавшийся комплекс транспортируется в ядро, где он связывается с белками хроматина и регулирует транскрипцию определенных генов. Г. щитовидной железы также действуют непосредственно на ядро, но, в отличие от стероидных, после проникания в клетку сразу связываются с ядерными рецепторами. Все остальные Г. взаимод. с рецепторами, находящимися на клеточной пов-сти. Действие подавляющего большинства этих Г. опосредовано изменением в клетке концентрации циклич. 3′,5′-аденозиимонофосфата (ц-АМФ). Связывание Г. с рецептором, находящимся на клеточной пов-сти, вызывает активацию фермента аденилатциклазы, катализирующего превращение АТФ в ц-АМФ; последний взаимод. с регуляторной субъединицей фермента протеинкиназы и вызывает ее отщепление от каталитич. субъединицы. Освободившаяся субъединица протеинкиназы катализирует фосфорилирование ряда белков, в результате чего изменяются конформация нек-рых структурных белков и активность мн. ферментов. Для нек-рых пептидных Г. (напр., инсулина, пролактина, соматотропина) механизм действия еще не расшифрован, но, по-видимому, они также взаимод. с рецепторами, находящимися на клеточной пов-сти, вызывая образование посредников.

Получение. Небелковые Г., пептидные Г. небольшой мол. массы и активные фрагменты нек-рых полипептидных Г. синтезируют. Полипептидные и белковые Г. получают гл. обр. экстрагированием из желез убойного скота и послед. очисткой. Разработаны способы получения нек-рых пептидных Г. (напр., инсулина и соматотропина) с использованием генной инженерии. Метод основан на выделении гена соответствующего Г. и включении его в геном бактериальных клеток, приобретающих т. обр. способность к синтезу данного Г. В результате размножения образуются большие массы бактерий, активно синтезирующих Г.

Применение. Наиб. широко Г. используют при эндокринных заболеваниях, связанных с недостатком или отсутствием в организме эндогенного Г. (напр., инсулин при сахарном диабете). Г. применяют также для усиления или подавления ф-ции той или иной эндокринной железы. Так, Г. передней доли гипофиза стимулируют соответствующие периферич. железы (напр., адренокортикотропин – кору надпочечников, тиреотропин – щитовидную железу), а Г. периферич. желез подавляют секрецию гипофизарных Г. (напр., кортикостероиды подавляют секрецию адренокортикотропина). Важные области применения Г. – акушерство и гинекология. Так, *хорионический гонадотропин* используют для лечения бесплодия, окситоцин – для усиления родовой деятельности, пролактин – для стимуляции секреции молока. Стероидные половые Г. применяют при разл. видах дисфункции половой системы, в кач-ве противозачаточных ср-в и при лечении нек-рых форм рака (женские половые Г. при раке предстательной железы, мужские – при раке молочной железы). Важная роль принадлежит Г. и в лечении мн. неэндокринных заболеваний; в первую очередь это относится к Г. коры надпочечников, к-рые применяются при воспалит. процессах, аллергич. заболеваниях, нефрите, ревматоидном артрите и др. Мужские стероидные половые Г. и их синтетич. аналоги – *анаболические вещества*.

ХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ГОРМОНОВ ПОЗВОНОЧНЫХ

Гормон	Железы, секретирующие гормоны	Основной вид биол активности
	Гормоны-производные амииокислот	
Адреналин Норадреналин	Мозговой слой надпочечников	Вызывают распад гликогена и гипергликемию, повышают артериальное давление
Мелатоинн	Эпифиз	Участвует в регуляции пигментации
Тироксин 3,5,3-Триодтиронин	Щитовидная железа	Регулируют дифференцировку органов, усиливают основной обмен
	Стероидные гормоны	
Альдостерон		Регулирует минеральный обмен
Кортикостерон Кортизол	Корковый слой надпочечников	Регулируют обмен белков и углеводов, стимулируют глюконеогенез
Прогестерон	Желтое тело, плацента	Регулирует половой цикл, поддерживает беременность
Эстрадиол Эстрои Эстриол	Яичники, плацента	Регулируют ф-цию женской половой системы, определяют развитие женских вторичных половых признаков

Методы количеств. определения. Концентрация Г. в крови и тканях очень мала (10^{-6}–10^{-10} М), поэтому для их определения требуются высокочувствит. методы. Широко используются радиолигандные методы, основанные на конкурентном связывании меченого и немеченого Г. с разл. белками: антителами, транспортными белками (напр., связывание кортизола, прогестерона и половых Г. с соответствующими транспортными белками крови) или рецепторами (напр., связывание адренокортикотропина с мембранами надпочечников и лютеинизирующего Г. с мембранами семенников крыс). Для анализа небелковых Г. применяют хим. методы; напр., стероидные Г. и адреналин определяют флуорометрич. и колориметрич. методами. Для колнчеств. определения пептидных Г. наряду с радиолигандными широко применяются биол. методы, основанные на характерных для каждого Г. биол. эффектах. Напр., содержание лютеинизирующего Г. устанавливают по увеличению массы яичников у гипофизэктомированных крыс или по снижению в них содержания аскорбиновой к-ты.

Лит Биохимия гормонов и гормональной регуляции, М, 1976, Взаимодействие гормонов с рецепторами, пер с англ, М, 1979, Климов П К, в кн Физиология эидокринной системы, Л, 1979, с 414–48, Савченко О Н, Гормоны половых желез, там же, с 352–71, Hormones and cell regulation, Amst, 1981 (Proc of the 5th YNSERM Europ Sympos) *Н А Юдаев*

ГОРМО́НЫ ТИ́МУСА, пептиды, вырабатываемые вилочковой железой (тимусом) и стимулирующие созревание тимусозависимых лимфоцитов (Т-лимфоцитов). Последние осуществляют главные ф-ции иммунной системы по противовирусной и противораковой защите организма, а также участвуют в отторжении чужеродных тканей при пересадке органов.

Из Г.т. наиб. изучены тимозины и тимопоэтины. К первым относятся ок. 20 пептидов с мол. м. от 1 тыс. до 14 тыс, к-рые в зависимости от их нзоэлектрич. точек делят на α-, β- и γ-тимозины (p*I* соотв. $< 5{,}0$, 5–7 и $> 7{,}0$). Шесть из них – α_1, α_7, β_3, β_4, β_8 и β_9 – проявляют наиб. активность Почти для всех тимозинов, кроме α_7 (мол. м. ок. 2200) и β_3 (мол. м. ок. 5500), известна первичная структура. Так, α_1 (мол. м. 3108) у теленка состоит из 28 аминокислотных остатков:

$CH_3C(O)NH-\overset{1}{Ser}-Asp-Ala-Ala-Val-Asp-Thr-Ser-$
$-\overset{10}{Ser}-Glu-Ile-Thr-Thr-Lys-Asp-Leu-Lys-Glu-$
$-Lys-\overset{20}{Lys}-Glu-Val-Val-Glu-Glu-Ala-Glu-\overset{28}{Asn}-COOH.$

Активность α_1 (он получен также синтетич. путем) при дезацетилировании не снижается. Фрагменты 14–28 и 19–28 соотв. на 1 и 2 порядка менее активны исходного соединения. β_4-, β_8- и β_9-Тимозины содержат 43, 39 и 41 аминокислотных остатков соотв., у всех у них концевая группа NH_2 ацетилирована.

В группу тимопоэтина входят два гормона. Их мол. м. около 5550. Первичная структура типопоэтина I у теленка:

$H_2N-\overset{1}{Gly}-Gln-Phe-Leu-Glu-Asp-Pro-Ser-Val-$
$-\overset{10}{Len}-Thr-Lys-Glu-Lys-Leu-Lus-Ser-Glu-Leu-$
$-\overset{20}{Val}-Ala-Asn-Asn-Val-Thr-Leu-Pro-Ala-Gly-$
$-\overset{30}{Glu}-Gln-Arg-Lus-Asp-Val-Tyr-Val-Gln-Leu-$
$-\overset{40}{Tyr}-Leu-Gln-His-Leu-Thr-Ala-Val-Lys-\overset{49}{Arg}-$
$-COOH.$

Тимопоэтин II содержит в положении 1 серии, в положении 43 – треонин.

Известен также сывороточный тимич. фактор (СТФ), концентрация к-рого в крови больше, чем других Г. т. Помимо влияния на созревание Т-лимфоцитов он обеспечивает нормальную возбудимость нервно-мышечных окончаний. Его мол. м. 857, первичная структура у теленка:

$H_2N-\overset{1}{Glu}-\overset{2}{Ala}-\overset{3}{Lys}-\overset{4}{Ser}-\overset{5}{Gln}-\overset{6}{Gly}-\overset{7}{Gly}-\overset{8}{Ser}-\overset{9}{Asn}-COOH$

Фрагменты 2–9, 3–9 и 4–9 сохраняют активность гормона, а 1–8 и 1–7 неактивны.

Г. т. выделяют гл. обр. из вилочковой железы телят и крови крупного рогатого скота. Применяют для лечения онкологич. заболеваний, при разл. нарушениях иммунитета, а также для научных исследований.

Лит Арион В Я, в кн Итоги науки и техники Сер Иммунология, т 10, М, 1982, с 45–53, Петров Р В, Иммуиология, М, 1982 *Р В Петров*

ГОРНОХИМИ́ЧЕСКОЕ СЫРЬЁ, прир. залежи руд, содержащих P, K, S, B, Ba, As, Br, I. Эти полезные ископаемые добываются, обогащаются и первично перерабатываются горнохим. пром-стью. Осн. часть Г. с. составляют агрономич. (фосфатные и калийные) руды.

Фосфатное сырье включает *апатиты* и *фосфориты*. Пром. скопления апатита $Ca_5(F, Cl, OH)_2(PO_4)_3$ связаны со щелочными, ультраосновными, карбонатитовыми и диоритовыми магматич. породами в ассоциации с нефелином, титаномагнетитом, сфеном и др. минералами и микроэлементами (Sr, Th, РЗЭ, V), что позволяет рассматривать эти руды как комплексные. Фосфориты – осадочные горные породы, не менее чем на $^1/_3$ состоящие из апатитоподобного скрытокристаллич. минерала, относимого к фторкарбонат-апатитам. Они представляют собой изоморфный ряд минералов с крайними членами от фторапатита до курскита. Остальная часть фосфоритов сложена карбонатами, кремнеземом, глауконитом, пиритом, слюдами, глинами, орг. в-вами и др примесями, в т. ч. микроэлементами, важнейшим из к-рых является V, добываемый в нек-рых странах попутно с фосфорнтами. В зависимости от состава примесей и агрегатного состояния фосфатного минерала выделяют след. пром. типы руд: первичноосадочные в древних морских водоемах (микрозернистые, зернистые, желваковые, ракушечные) и образовавшиеся в коре выветривания (инфильтрационно-метасоматические). Кач-во фосфатного сырья оценивается в пересчете на P_2O_5. Миним. его содержание в руде зависит от размера экономически выгодных затрат на получение заданного удобрения, поэтому содержание P_2O_5 в рудах варьируют от 5–7 до 28%. Показатель агрохим. св-в фосфоритов – содержание в них P_2O_5, растворимого в 2%-ной лимонной к-те. Высокое содержание такого P_2O_5 (25–40%) в желваковых и инфильтрационно-метасоматич фосфоритах позволяет использовать их в кач-ве фосфоритной муки.

Калийное сырье представляет собой *калийные соли*: сильвин KCl, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, лангбейнит

$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$, шёнит $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot H_2O$, полигалит $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4$. Эти минералы образуют породы сильвинит и хартзальц. Залегают калийные соли в отложениях древних морских бассейнов, содержатся в подземных соляных водах и в совр. соляных бассейнах.

Серное сырье включает самородную серу, сульфидную серу (пирит, пирротин, марказит), сульфатную серу (гипс, ангидрит, глауберова соль), серу прир. газов, нефтей и серосодержащих подземных вод.

Борное сырье состоит из трех осн. пром. типов руд: 1) карбонатные боросиликаты; 2) соленосные и глинистые бораты; 3) боросодержащие калийно-магнезиальные соли. См. *Борные руды.*

Баритовое сырье составляют два минерала – *барит* $BaSO_4$ и витерит $BaCO_3$, содержащие примеси Ca, Sr, Pb и др. Основные руды – барит-флюоритовые, барит-полиметаллические, витерит-баритовые и баритовые.

Руды, содержащие мышьяк, бром и иод, составляют незначит. долю Г. с. Мышьяк не образует крупных самостоят. скоплений, он сопутствует др. минералам. В пром. залежах встречается как в самородном виде, так и в минералах: арсенопирите FeAsS, реальгаре As_4S_4 и аурипигменте As_2S_3. Бром не образует самостоят. минералов; иод входит в состав 12 их видов, из к-рых пром. значение имеют лаутарит $Ca(IO_3)_2$ и дитцеит $7Ca(IO_3)_2 \cdot 8CaCrO_4$. Эти минералы встречаются на месторождениях селитры. Вместе с бромом иод накапливается в замкнутых озерных и морских бассейнах, соляных источниках, подземных рассолах и пластовых водах нефтегазоносных районов.

Лит. Промышленные типы месторождений неметаллических полезных ископаемых, М., 1982

Р. К. Пауль

ГОРЧИ́ЧНОЕ МА́СЛО, см. *Растительные масла.*

ГОРЮ́ЧЕСТЬ (возгораемость), способность в-ва (материала) к распространению пламени или к тлению. В СССР по Г. в-ва делятся на горючие (после зажигания самостоятельно горят на воздухе), трудногорючие (гаснут после удаления источника зажигания), негорючие (не горят даже в зоне действия источника зажигания). В США и большинстве западноевропейских стран трудногорючие в-ва в отдельную группу не выделяют.

К горючим относится большинство орг. и нек-рые неорг. (напр., S, P) в-ва. Среди них выделяют легковоспламеняющиеся в-ва, к-рые загораются без предварит. подогрева при кратковрем. воздействии источника зажигания с низкой энергией (пламя спички, искра, накаленный электропровод и др.). К легковоспламеняющимся относят все горючие газы, а также жидкости с т-рой вспышки не выше 61 °С. Легковоспламеняющиеся жидкости делят на особо опасные (т. всп. не более −18 °С, напр. ацетон, диэтиловый эфир, изопентан); постоянно опасные (т. всп. от −17 до 23 °С, напр. этанол, бензол, этилацетат); опасные при повыш. т-ре (т. всп. от 24 до 61 °С, напр. хлорбензол, скипидар, сольвент). Для легковоспламеняющихся твердых материалов (напр., полистирол, целлулоид, сухая древесная стружка) характерна способность распространять горение по пов-сти при горизонтальном расположении материала.

Трудногорючими являются разб. водные р-ры горючих жидкостей, нек-рые галогенопроизводные углеводородов (напр, 1,1,3-трихлорпропен, тетрахлорпропан и др.), нек-рые полимерные материалы и т. д.

К негорючим относят мн. неорг. в-ва, напр. соли металлов, композиц. материалы на их основе, содержащие не более 5–8% (по массе) орг. связующего, и др.

Г. в-ва зависит от его агрегатного состояния и параметров состояния системы «в-во – окислитель» (в общем случае Г повышается с увеличением т-ры, давления и объема) Г. газовзвесей определяется, кроме того, размерами твердых частиц. Г. твердых в-в в значит. степени зависит от их плотности: монолитные материалы менее горючи, чем пористые или мелкораздробленные Повышенной Г. обладают в-ва, при термич. разложении к-рых выделяются летучие горючие компоненты. Г. изделий зависит от их формы, размеров и взаимного расположения отдельных элементов с различной Г.

При определении Г. газов считают, что горючими являются те газы, для к-рых существует область воспламенения, т. е. интервал концентраций, в пределах к-рого они способны воспламеняться от источника зажигания с послед. распространением самостоят. горения по смеси. Если при зажигании в сосуде смеси газа с окислителем пламя распространяется только на часть объема, газ считается трудногорючим. Г. газов экспериментально определяют по визуально наблюдаемому распространению пламени в стандартной стеклянной трубе диам. 50 мм и выс. 1500 мм при зажигании смеси искрой у открытого ниж. конца или в сосуде диам. 300 мм и выс. 800 мм.

Г. жидкостей определяют след. образом. Пробу помещают в тигельную печь, нагретую до 900 °С. Если в пяти параллельных опытах она в течение 3 мин не воспламеняется (или за меньшее время закипает без воспламенения), ее относят к негорючим. Если произошло воспламенение, пробу выносят из печи и оценивают время самостоят. горения; при продолжительности его менее 5 с жидкость считают трудногорючей. Если этот показатель более 5 с, находят т-ру воспламенения, т. е. т-ру жидкости, при к-рой образуются горючие пары или газы с такой скоростью, что после воспламенения их от источника зажигания возникает устойчивое горение. Если жидкость имеет т-ру воспламенения, ее относят к горючим, не имеет – к трудногорючим.

Т-ра, при к-рой газ или жидкость становятся горючими, м. б. рассчитана по ф-ле:

$$t = (1100 \sum C_p^0 + t_0 \Delta C_p^0 - \Delta H_{\text{сгор}}^0)/\Delta C_p^0,$$

где C_p^0 – сумма теплоемкостей продуктов горения при 1100 °С; t_0 – начальная т-ра, °С; C_p^0 – разность теплоемкостей продуктов горения и компонентов исходной смеси; $\Delta H_{\text{сгор}}^0$ – энтальпия сгорания.

Г. твердых материалов в разных странах определяют разл. эксперим. методами. Общепринят только метод с использованием трубчатой электропечи. В СССР помимо последней применяют приборы «керамич. труба» и «огневая труба».

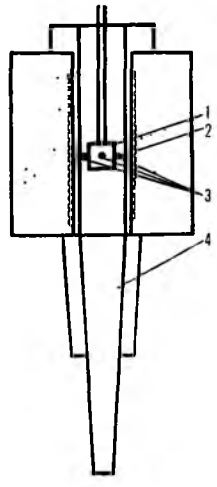


Схема трубчатой электропечи *1* – образец, *2* – нагревательные элементы, *3* – рабочие спаи термопар, *4* – стабилизатор воздушного потока

При испытании на негорючесть трубчатую электропечь (см. рис.) нагревают до 800–850 °С и помещают в нее на 20 мин пробу. Материал относят к негорючим, если пламенное горение продолжалось не более 10 с, потеря массы не превысила 50%, т-ра в печи и образце не превысила более чем на 50 °С первоначально установленную.

Для определения степени горючести материалов используют «керамич. трубу». Осн. часть прибора – камера горения (керамич. короб), в к-рой на образец воздействуют пламенем газовой горелки. По т-ре продуктов сгорания находят т. наз. коэф. горючести K, т. е. отношение кол-ва тепла, выделившегося при горении образца определенной массы, к кол-ву тепла, поступающего к образцу от источника зажигания. При $K \gg 1$ в-ва относят к горючим, при $K < 1$ – к трудногорючим. Коэф K для твердых материалов изменяется в широких пределах Для пластмасс он зависит от хим. строения полимера, кол-ва и вида введенных анти-

пиренов, пластификаторов и наполнителей Напр., огнезащитные пенофенопласты имеют $K = 0{,}35–2{,}4$, пенополиуретаны – от 1,3 до 2,6, пенополистиролы – более 2,0.

В приборе «огневая труба» (вертикальная металлич. трубка) образец зажигают пламенем газовой горелки. Если самостоят. горение или тление образца продолжается более 60 с и потеря массы превышает 20%, материал относят к негорючим.

Лит. Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности Справочник, под ред И В Рябова, М, 1970, Баратов А Н., «Хим пром-сть», 1970, № 10, с 742–46, Монахов В Т, Методы исследования пожарной опасности веществ, 2 изд, М, 1979 *А Я Корольченко*

ГОРЮ́ЧИЕ СЛА́НЦЫ, осадочная горная порода орг. происхождения, в к-рой неорг. составляющая преобладает над органической, называемой **керогеном**; один из видов твердых горючих ископаемых. По внеш. виду Г.с.– слоистые, реже плотные, массивные, иногда расслаивающиеся на плитки породы темно-серого или коричневого цвета разл. оттенков; при воспламенении горят коптящим пламенем. Кероген – продукт превращ. в естеств. условиях разных материалов растит. и животного происхождения, образовавший отложения сапропелитовой и гумусовой природы.

Различают след осн. типы Г.с.: собственно сапропелитовые – **кукерситы**, в к-рых преобладают продукты превращ. простейших водорослей и животных материалов (залегают гл. обр. в Прибалтийском бассейне, а также в Волжском и др); гумито-сапропелитовые, где значит. долю составляют измененные остатки высших растений (распространены в Карпатах и др.).

В сухом в-ве Г. с. содержится 50–80% неорг. в-в и 20–35% керогена (иногда до 50%) Минер. часть состоит из карбонатов Са (преимущественно), Mg, Fe, кремнистых и глинистых компонентов (кварца, полевых шпатов и сложных алюмосиликатов); встречаются включения FeS_2, а также соединений Ge, Be, Sc и др. редких элементов. Кероген содержит ароматические, алициклические, а также орг кислород- и серосодержащие соед ; практически не раств в орг. р-рителях (см. табл)

ХАРАКТЕРИСТИКА КЕРОГЕНА РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Показатель	Кероген сапропелитовых сланцев	Кероген гумито-сапропелитовых сланцев
Элементный состав, %		
углерод	75–78	60–70
водород	9–10	7–8
кислород	10	до 20
сера	1 5–1,7	8–11
Уд теплота сгорания, МДж/кг	14,6–16,7	< 14
Выход смолы полукоксования (*лаб данные*), %	⩾ 50	30–35
Выход летучих в-в (в расчете на горючую массу), %	70–80	70–80

В пром-сти Г.с используют как топливо (в СССР св 70%) и хим. сырье Г.с, добываемые гл обр в Прибалтийском и Волжском бассейнах (содержат 10–15% влаги, уд теплота сгорания 6–10 МДж/кг), сжигают в котельных электростанций, на что расходуется 75% всей добычи сланцев в стране Зольный остаток от сжигания Г.с. применяют для получения вяжущих строит материалов типа цемента

Термич переработкой Г с в условиях полукоксования (450–550 °С) получают смолу (10–30%), газовый бензин (1,0–1,5%), пирогенетич воду и горючие газы с высокой теплотой сгорания Смола полукоксования кукерситов содержит 20–25% фенолов (преим высококипящих), а также парафиновые, алифатич, нафтеновые и ароматич углеводороды Смола полукоксования Г с Приволжского бассейна (25–28% в расчете на кероген) отличается высоким содержанием сераорганич соединений – тиофена, бензтиофена и др , применяется она для приготовления ихтиола Высокотемпературным коксованием (950–1000 °С) кукерситов производят бытовой газ (350–400 м^3/т) с уд теплотой сгорания 15,9–17,6 МДж/кг, газовый бензин (ок. 10 кг/т) и смолу (ок. 50 кг/т). Из сланцевой смолы получают антисептики, противоэрозионные препараты, р-рители, синтетич. смолы, шпалопропиточное масло, дорожный битум, сырье для произ-ва электродного кокса и др.

Г.с. распространены по всей территории земного шара и образуют месторождения большой мощности и протяженности (пласты и линзы) в отложениях разного геол. возраста – от кембрия до неогена. В СССР общие геол. запасы Г.с. достигают 195,1 млрд. т, в т. ч. балансовые 16,6 млрд. т. Осн. и разрабатываемые месторождения Г.с. (кукерситов) в СССР находятся в Эстонии и Ленинградской обл ; большие месторождения расположены также в Куйбышевской обл., Белоруссии, на Украине и в Вост. Сибири. Общая добыча Г.с. в СССР составляет 11,8 млн. т условного топлива в год (1979). Крупные месторождения Г. с. имеются в Китае, США, Австралии, Бразилии и др. странах, где их рассматривают как потенциальное сырье для получения жидких топлив, смазочных материалов и для газификации (в частности, подземной).

Лит. Кузнецов Д Т, Энергохимическое использование горючих сланцев, М, 1978, Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР, т 1–12, М, 1962–78 *С Г Аронов*

ГОРЯ́ЧИЕ А́ТОМЫ, возникают в результате ядерных превращ. и обладают избыточной (по сравнению с обычными атомами среды) кинетич. энергией или большим электрич. зарядом либо находятся в сильно возбужденном состоянии Избыточная кинетич. энергия Г.а. обусловлена эффектом отдачи при испускании ядром α- и β-частиц или высокоэнергетич. γ-квантов; эта энергия может составлять 10–100 эВ и выше, что формально соответствует т-рам 10^4–10^7 К. При ядерных превращ., сопровождающихся испусканием электронов конверсии и низкоэнергетич. γ-квантов (напр., при изомерных переходах), когда энергия отдачи мала, Г.а. характеризуются большими электрич. зарядами и находятся в сильно возбужденном состоянии (так, атомы ^{80}Br, возникающие при изомерном переходе $^{80m}\mathrm{Br} \rightarrow {}^{80}\mathrm{Br}$, могут иметь заряд +10). Распределение по энергии Г а, образовавшихся при к.-л. ядерном превращ., не подчиняется распределению Максвелла–Больцмана; во мн. случаях энергии всех Г.а. близки между собой. Термин «Г.а» применяют и для данной хим. р-ции по отношению к атомам, энергия к-рых превышает энергию активации р-ции.

Если Г.а. образуются при радиоактивных превращ атомов, входивших в состав к.-л. молекул (эти молекулы наз. материнскими), то обычно вследствие избыточной энергии и (или) высокой степени ионизации связь Г.а. с материнской молекулой разрушается. Энергия Г.а., оторвавшегося от материнской молекулы, м.б. достаточной для того, чтобы вызвать возбуждение и диссоциацию еще неск молекул. При столкновениях с атомами и молекулами среды Г.а. постепенно теряют свою избыточную энергию, приходят в тепловое равновесие со средой (термализуются) и вступают в хим. р-ции.

Нек-рая доля Г.а после термализации оказывается снова в составе материнских молекул (явление **удержания**) Иногда удержанием наз. переход Г.а. в молекулы соед, близких по св-вам к материнским (кажущееся удержание) В ряде случаев Г а. стабилизируются без предварит. разрыва связи с материнской молекулой; такое удержание наз первичным, а в остальных случаях говорят о вторичном удержании Первичное удержание наблюдается, напр, для Г.а Br или I, к-рые образуются в составе молекул HBr или HI и не отрываются от материнской молекулы.

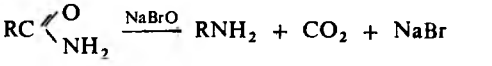
Состав и строение соединений Г а, их относит выходы в зависимости от условий изучает химия Г а Для механизма р-ций Г а со средой предложены разл модели, среди к-рых наиб распространена модель мех соударений Для исследования взаимод. Г а со средой используют чаще всего *газовую хроматографию* и *газо-жидкостную хроматографию* (при исследовании термализации в паровой и жидкой фазах) и *мессбауэровскую спектроскопию* (твердофазная термализация).

Способность Г. а. стабилизироваться в соед., отличных от исходных, была обнаружена в 1934 при выделении I из C_2H_5I, облученного нейтронами (эффект Силарда–Чалмерса). Этот эффект используют при синтезе меченых соед., разделении и обогащении изотопов и др.

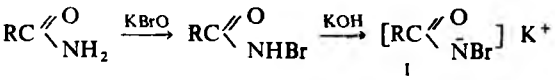
Лит. Мурин А. Н., Физические основы радиохимии, М., 1971; Несмеянов А. Н., Радиохимия, 3 изд., 1986.

С. С. Бердоносов.

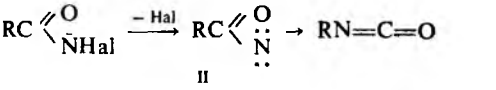
ГОФМАНА РЕАКЦИИ. 1) Превращение амидов карбоновых к-т в первичные амины с элиминированием CO_2, происходящее под действием гипогалогенитов щелочных металлов (перегруппировка Гофмана, расщепление амидов по Гофману):



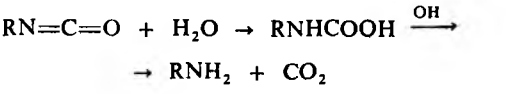
К водному щелочному р-ру гипогалогенита прибавляют амид: послед. нагревание до 40–80 °С завершает р-цию. Для увеличения выхода аминов из амидов высших жирных к-т р-цию проводят в спиртовом р-ре. Образующиеся при этом уретаны легко гидролизуются в амины. Первая стадия Г. р.– синтез N-галогенамида, образующего под действием щелочей нестойкую соль I:



Стадия, определяющая скорость Г. р.,– отщепление галогена с образованием нитрена II, к-рый стабилизируется перегруппировкой в изоцианат:

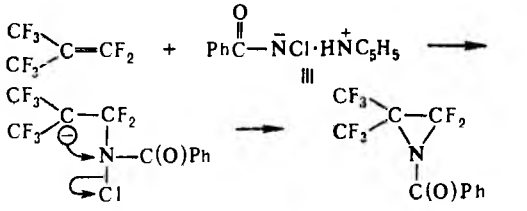


Последний при взаимод. с H_2O через карбаминовую к-ту превращ. в амин:

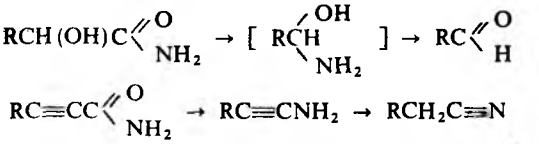


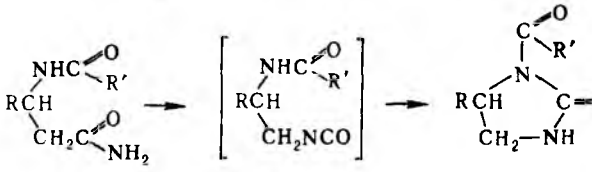
Установлено, что мигрирующая группа сохраняет конфигурацию.

Нестойкий анион амида III может взаимод. с соед., содержащими электроф. кратные связи, напр.:



Амиды α-гидроксикислот и α,β-ненасыщенных к-т в условиях Г. р. превращ. в альдегиды, амиды замещенных пропионовых к-т – в нитрилы, амиды β-ациламинокислот – в ацилглиоксалидоны:

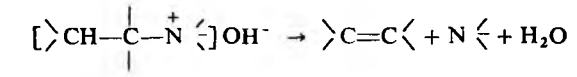




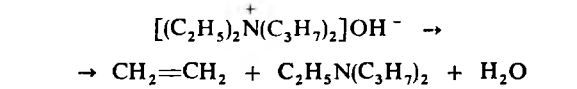
С помощью Г. р. можно получить с хорошими выходами алифатич., жирно-ароматич., ароматич. и гетероциклич. амины, диамины и аминокислоты; в пром-сти Г. р. используется для синтеза антраниловой к-ты.

Р-ция открыта А. В. Гофманом в 1881.

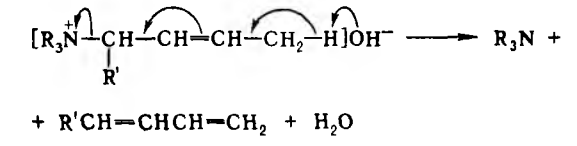
2) Разложение четвертичных аммониевых оснований, имеющих в углеродной цепи атом Н в β-положении к атому N, на третичный амин, олефин и воду (гофмановское расщепление):



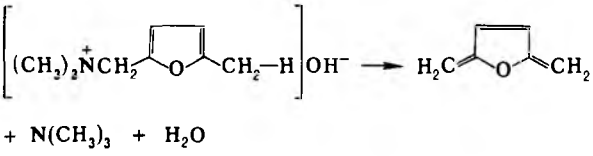
Обычно проводят путем упаривания водного или спиртового р-ра гидроксида тетраалкиламмония (часто в вакууме) с постепенным повышением т-ры до 100–150 °С. Использование смеси безводных ДМСО и ТГФ позволяет снизить т-ру р-ции до комнатной. Если атом N связан с разл. алкильными заместителями, то в осн. образуется олефин с наименьшим числом алкильных групп у двойной связи (правило Гофмана), напр.:



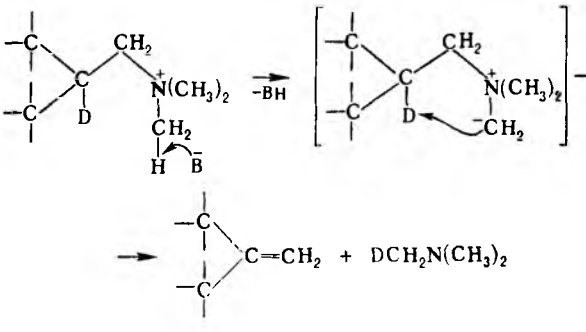
Заместители при β-углеродном атоме, способные к сопряжению и повышающие кислотность β-водорода (напр., фенил), облегчают отщепление олефина. При наличии кратной связи в β,γ-положении отщепляется δ-атом водорода и происходит 1,4-элиминирование, напр.:



В случае двух сопряженных связей в β,δ-положении происходит 1,6-элиминирование и образуется триен, напр.:



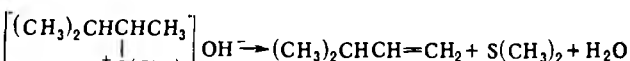
Г. р., как правило, протекает по механизму бимолекулярного элиминирования и стереоспецифична, в нек-рых случаях – по внутримолекулярному циклич. механизму, напр.:

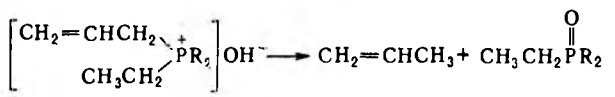


где B^- – основание.

Основные побочные процессы при Г. р.– образование спиртов, а также простых эфиров, эпоксидов, производных ТГФ и циклопропана.

В р-цию, подобную Г. р., вступают соли сульфония и фосфония, напр.:





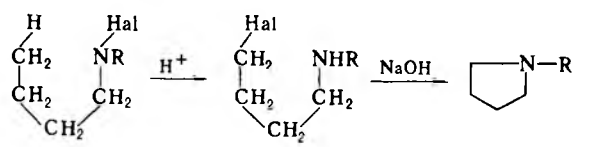
Г. р. применяют для синтеза непредельных соединений. Последовательное метилирование аминов и их расщепление (т. наз. исчерпывающее метилирование) используется для идентификации аминов.

Р-ция открыта А. В. Гофманом в 1851.

Лит.: Коп А. К., Тумбулл Э Р., в сб. Органические реакции, пер с англ., сб 11, М., 1965, с. 327–500, Малпасс Д Р., в кн. Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 68–71.

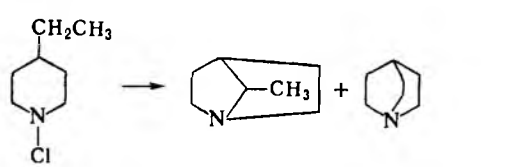
Н П. Гамбарян

ГОФМАНА – ЛЁФЛЕРА РЕАКЦИЯ (перегруппировка Гофмана – Лёфлера, р-ция Гофмана – Лёфлера – Фрайтага), циклизация N-галогенаминов в замещенные пирролидины при нагр. в сильной к-те с послед. действием щелочи на промежуточно образующиеся δ-галогенамины, напр.:

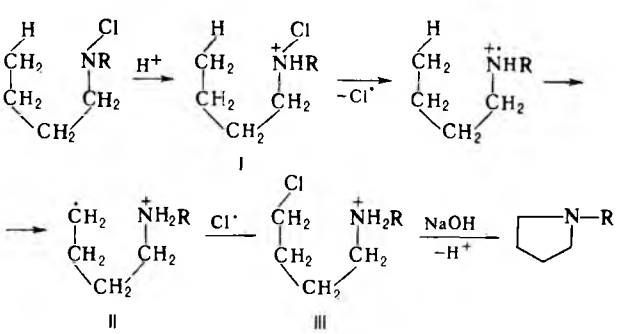


где Hal = Cl, Br. Процесс обычно проводят при т-ре 90–140 °С в H_2SO_4 или CF_3COOH. Р-ция инициируется также облучением УФ-светом или ионами Fe^{2+}; ингибируется кислородом. Наиб. высокие выходы (до 80%) достигаются при использовании N-хлораминов. N-Галогенамиды в условиях Г. – Л. р. превращ. в пирролидины с потерей ацильной группы. Из N-хлор-L-α-аминокислот получаются оптически чистые L-пролины.

Конкурирующий процесс в Г. – Л. р. – циклизация с участием ε-углеродного атома, приводящая к производным пиперидина, причем при благоприятных конформационных факторах такой путь может стать преобладающим. Это наблюдается, в частности, при образовании мостиковых соед., напр.:



Механизм Г. – Л. р. включает гомолиз протонированного N-галогенамина (ф-ла I) и взаимод. соед. II с соед. I с образованием δ-галогенамина III:



Г. – Л. р. применяется в синтезе бициклич. третичных аминов, нек-рых пирролидиновых и стероидных алкалоидов.

Р-ция была впервые описана А В Гофманом на примере N-бромамидов в 1883. К. Лефлер и С Фрайтаг в 1909 использовали эту р-цию для синтеза никотина.

Лит.: Вейганд К., Хильгетаг Г., Методы эксперимента в органической химии, пер. с нем., М., 1968, с. 410; Общая органическая химия, пер с англ., т. 3, М., 1982, с. 340–41.

К В Вацуро

ГРАВИМЕТРИЯ (от лат. gravis – тяжелый и греч. metréō – измеряю) (гравиметрич. анализ; устаревшее – весовой анализ), совокупность методов количеств. анализа, основанных на измерении массы в-в. Применяют для определения практически любых компонентов аналитируемого объекта, если только они присутствуют в объекте не в следовых кол-вах. Из части исследуемого в-ва известной массы (навески) определяемый компонент выделяют тем или иным способом в виде к.-л. соединения. Непосредств. выделение возможно только в немногих случаях, напр. гигроскопич. или кристаллизац. воды – нагреванием, твердого в-ва из смеси с жидким – фильтрованием или центрифугированием. Обычно же навеску твердого в-ва переводят в р-р, из к-рого с помощью подходящего реагента выделяют определяемый компонент в виде практически нерастворимого в-ва (форма осаждения); осадителем может служить в-во, образующееся в р-ре в результате хим. р-ции (т. наз. гомог. осаждение). Осадок отделяют фильтрованием, декантацией или др. способами, отмывают от следов сорбированных компонентов, часто переосаждают. Затем его высушивают или прокаливают до образования устойчивого соед. строго определенного состава (весовая форма), массу к-рого измеряют. При определении, напр., Ca^{2+} форма осаждения – CaC_2O_4, весовая форма – CaO или $CaCO_3$, при определеиии Fe^{3+} – соотв. $Fe(OH)_3$ и Fe_2O_3.

Зная массы навески (*a*) и весовой формы (*b*), рассчитывают содержание *x* (% по массе) определяемого компонента: $x = (bF/a)\ 100$. Множитель *F*, наз. фактором пересчета, равен содержанию определяемого компонента (мол. масса M_1) в 1 г его весовой формы (мол. масса M_2): $F = mM_1/nM_2$, где *m* и *n* – стехиометрич. коэффициенты в урнии хим. превращения определяемого компонента в его весовую форму. Напр., при определении Fe по массе Fe_2O_3 $m = 2$, $n = 1$.

Иногда определяемый компонент выделяют в виде газообразного в-ва. В этом случае последнее поглощают сорбентом или коиденсируют и измеряют прирост массы соотв. сорбеита или сосуда, в к-ром прошла конденсация. Напр., при определеиии углерода в металлах или орг. соед. навеску сжигают в токе O_2, образующийся CO_2 сорбируют аскаритом (асбест, пропитанный расплавленным NaOH) и измеряют прирост массы последнего.

Разновидность Г. – *электрогравиметрия*, в к-рой форму осаждения выделяют на катоде (напр., Cu в виде металла) или на аноде (напр., Pb в виде PbO_2) электролизом с внеш. источником тока или внутр. электролизом в гальванич. ячейке, иногда с разделенными катодными и анодными отделениями. О кол-ве определяемого компонента судят по увеличению массы электрода.

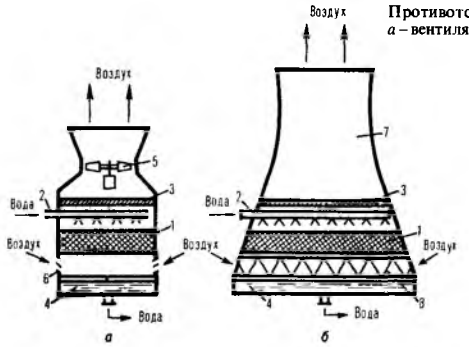
Другая разновидность Г. – *термогравиметрия*, применяемая для исследования и анализа термически неустойчивых в-в. Взвешивание производится на спец. термовесах, позволяющих наблюдать изменение массы в-ва при повышении т-ры. По термогравиметрич. кривым возможно раздельное определение неск. компонентов исследуемого в-ва.

Отиосит. погрешность гравиметрич. анализа, как правило, не превышает 0,1%, а при особо тщательной работе может достигать ~0,01%. Недостаток методов Г. – длительность анализа. Однако они не требуют градуировки по образцам сравнения, поэтому применяются для проверки др. методов анализа, для арбитражного анализа, аттестации стандартных образцов и т. п. Г. используют также для определения: суммы оксидов РЗЭ с поочередным осаждением их оксалатов и гидроксидов; SiO_2 после осаждения в виде кремниевой к-ты; гигроскопич. воды по убыли массы анализируемого в-ва при его высушивании при 105 °С; CO_2 в карбонатах по изменению массы в результате их взаимод. с к-той и др.

Лит. Руководство по аналитической химии, пер с нем М, 1975, Крешков А П, Основы аналитической химии, 4 изд, т 2, М, 1976, с 347–95

Б Я Капман

ГРАДИ́РНИ, устройства для передачи атм. воздуху теплоты, воспринятой циркуляц. водой при охлаждении продуктов произ-ва или рабочих сред (жидкостей, газов, конденсируемых паров) в теплообменниках и др. Широко применяют в системах оборотного водоснабжения на предприятиях хим., нефтеперерабатывающей и нефтехим. промсти. В Г. т-ра воды снижается в результате частичного ее испарения (массопереноса) и теплообмена с воздухом. Летом, когда преобладающая доля отдаваемой водой теплоты затрачивается на испарение, кол-во испаряющейся воды составляет ок. 0,16% на каждый градус понижения ее т-ры, а зимой, когда возрастает роль конвективного теплообмена,– ок. 0,08%. Потеря воды вследствие ее испарения, уноса водяных капель уходящим из Г. воздухом и продувки системы восполняется свежей водой из внеш. источника,



Противоточные градирни: *а* – вентиляторная; *б* – башенная.

к-рая подвергается в случае необходимости предварит. обработке для предотвращения отложений и коррозии в системе. Конструктивные элементы Г. (см. рис.): насадка *1* (оросит. устройство); водораспределит. устройство *2*, обеспечивающее подачу воды по всей площади насадки; водоуловитель *3* для уносимых уходящим из Г. воздухом капель; резервуар охлажденной воды *4*; вентилятор *5* для создания тяги воздуха через Г., а также жалюзи *6* и вытяжная башня *7* с опорными стойками *8*.

По способу увеличения пов-сти соприкосновения воды и воздуха Г. бывают: к а п е л ь н ы е, имеющие расположенные по высоте оросит. устройства горизоитальные решетки, с к-рых вода стекает в виде относительно больших капель; п л е н о ч н ы е, в к-рых вода стекает по вертикальиым плоским, волнистым листам или др. насадкам в виде тонкой пленки; б р ы з г а л ь н ы е (безнасадочные) с разбрызгиванием воды при помощи сопел. По направлению движения воздуха относительно воды в оросит. устройстве Г. могут быть противоточными, „поперечноточными и со смешанным током.

Водораспределит. устройства Г. выполняют: 1) безнапорными в виде системы лотков, из к-рых вода переливается через зазубренные верх. края бортов или истекает через отверстия или трубки в днищах; 2) напорными в виде системы труб с соплами. Водоуловитель представляет собой горизонтальные решетки типа одно- и многорядных жалюзи.

По способу создания тяги воздуха различают Г.: в е н т и л я т о р н ы е, в к-рых тяга создается отсасывающими или нагнетательиыми вентиляторами (как правило, осевого типа); б а ш е н н ы е, в к-рых осуществляется естеств. тяга; о т к р ы т ы е, в оросит. устройства к-рых, огражденные со всех сторон посредством жалюзи, наружный воздух поступает под действием силы ветра.

Т-ра охлажденной в Г. воды определяется при прочих равных условиях плотностью орошения [гидравлич. нагрузкой на единицу площади оросит. устройства, обычно в $м^3/(м^2 \cdot ч)$] и перепадом т-р воды. Эта т-ра зависит от метеорологич. условий. Плотность орошения, обусловливающая размеры Г., тем меньше, а стоимость Г. тем больше, чем меньше разность т-р охлажденной воды и т-ры мокрого термометра, к-рая отвечает параметрам наружного воздуха. Принимаемые значения плотности орошения в Г. разных типов 5–18 $м^3/(м^2 \cdot ч)$.

При иизких отрицат. т-рах иаружного воздуха во избежание обледенения воздуховодных окон, опорных стоек и ниж. части оросит. устройства т-ра охлажденной воды поддерживается обычно не ниже 10–12 °С двумя способами: уменьшением расхо́да поступающего в Г. воздуха (путем снижения частоты вращения или отключения вентиляторов, перекрытия щитами части площади окон); созданием тепловой завесы (увеличением плотности орошения со стороны входа наружного воздуха).

Минерализованная вода подлежит обработке: полному выпариванию с удалением содержащихся в ней солей в твердом виде; неполному выпариванию, при к-ром концентрат сбрасывают в спец. сливной бассейн, а очищенную воду возвращают в систему. Иногда продувку сильно уменьшают и даже исключают путем соответствующей обработки подпиточной воды.

Лит.: Берман Л. Д., Испарительное охлаждение циркуляциоиной воды, 2 изд., М., 1957; Гладков В. А., Арефьев Ю. И., Пономаренко В. С., Вентиляторные градирни, 2 изд., М., 1976. *Л. Д. Берман*

ГРАКА́УСКАСА РЕА́КЦИЯ, фторирование в водном р-ре щелочиых солей алифатич. иитросоединений элементарным фтором с образованием α-фторзамещенных производных:

$$\rangle C{=}NO_2^-M^+ \xrightarrow{F_2} \rangle C(F){-}NO_2$$

В р-цию вступают соли ди- и тринитроалканов, эфиров динитрокарбоновых к-т, динитроалкиламидов карбоновых к-т и др. Выходы продуктов составляют обычно 60–90% от теоретического; при использовании солей мононитроалканов они значительно ниже. Фторирование в воде применяют также для получения др. фторсодержащих соед., напр. N-фтор- и N,N-дифтораминов и их производных из аминов или амидов.

Обычно эквивалентное кол-во элементарного фтора, разбавленного N_2, вводят при перемешивании и охлаждении (до 0 °С) в водный р-р Na- или K-соли нитросоединения; продукт р-ции извлекают орг. р-рителем. Механизм р-ции не выяснен.

Фторирование мочевины в водном р-ре до N,N-дифтормочевины открыто В. Гракаускасом в 1961. В 1968 эта р-ция распространена на соли алифатич. нитросоединений.

Лит.: Вацуро К. В., Мищенко Г. Л., Именные реакции в органической химии, М., 1976, с. 150–51. *Е. М. Рохлин*

ГРАНА́ТЫ СИНТЕТИ́ЧЕСКИЕ, кристаллич. соед. общей ф-лы $R^{III}_3M^{III}_2(X^{III}O_4)_3$, где R^{III} – Y или другие РЗЭ, M^{III}, X^{III} – Fe, Al, Ga, подобные по структуре прир. гранатам $R^{II}_3M^{III}_2(SiO_4)_3$ (кубич. кристаллич. решетка, пространств. группа *Ia3d*). Структура Г. с. каркасная, построена из тетраэдров XO_4 и октаэдров MO_6, в полостях к-рых расположеиы полиэдры RO_8. Г. с. обладают высокими твердостью и прочностью (см. табл.). Химически стойки, не раств. в воде. Для Г. с. характерен изоморфизм атомов R, M и X, вследствие чего существуют многочисл. разновидности этих соединений. Ниже приводятся св-ва наиб. важных Г. с.

И т т р и й-ж е л е з н ы й г р а н а т $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ – красно-бурые кристаллы; $\rho\,10^{14}$ Ом·см; точка Кюри 556 К; оптически прозрачен в области 1,1–1,5 мкм. Образуется при сплавлении оксидов Y и Fe. Монокристаллы выращивают из р-ра Y_2O_3 (10,0% по массе) и Fe_2O_3 (20,4%) в расплавленной смеси PbO (36,8%), PbF_2 (27,1%) и B_2O_3 (5,5%) при снижении т-ры от 1300 до 930 °С со скоростью 0,3–0,5 град/ч; используют также метод Вернейля. Материал магн. запоминающих устройств, магн. сердечников в микроволновой и телевизионной аппаратуре.

И т т р и й-а л ю м и н и е в ы й г р а н а т $Y_3Al_2(AlO_4)_3$ бесцв. кристаллы; оптически прозрачен в области 0,24–6,00 мкм. Не взаимод. с к-тами. Выше 500 °С раств. в расплавленной смеси $PbO-PbF_2-B_2O_3$. Образуется при сплавлении оксидов Y и Al выше 1500 °С. Наиб. распространенные методы выращивания монокристаллов: вытяги-

СВОЙСТВА ГРАНАТОВ

Показатель	$Y_3Fe_2(FeO_4)_3$	$Y_3Al_2(AlO_4)_3$	$Gd_3Ga_2(GaO_4)_3$	$Gd_3Sc_2(GaO_4)_3$*
Параметр кристаллич. решетки a, нм	1,2376	1,2008	1,2382	—
Т. пл., °С	1555	1930	1750	1750
Плотн., г/см^3	5,7	4,55	7,09	6,49
Температурный коэф. линейного расширения, $\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	14	8,2	9,5	—
Твердость по Моосу	7,5	8,5	7,5	7
Твердость по Викерсу, ГПа	12,062	13,2–13,9	10,98	—
n_D^{20}	—	1,81523	1,965	1,92
Теплопроводность, Вт/(см·К)	6,7–8,0	0,13		0,07

* Легирован Nd^{III} и Cr^{III}

вание из расплавленной стехиометрич. смеси оксидов при 2000 °С со скоростью 0,5–1 мм/ч с использованием ориентированной затравки (диаметр кристаллов до 60 мм, длина до 300 мм); горизонтально направленная кристаллизация из расплава в молибденовой лодочке со скоростью до 8 мм/ч; вертикально направленная кристаллизация. Иттрий-алюминиевый гранат, не содержащий изоморфных примесей,– ювелирный поделочный камень (имитатор бриллиантов), легированный Nd^{III},– материал для лазеров с длиной волны генерируемого излучения 1,064 и 1,320 мкм; для генерации излучения с длинами волн 1645 и 2060 им этот гранат легируют Er, Yb, Ho, Tm (изоморфно замещающими Y и Al в кристаллич. решетке).

Гадолиний-галлиевый гранат $Gd_3Ga_2(GaO_4)_3$ – бесцв. кристаллы. Слабо взаимод. с сильными к-тами. Образуется из оксидов Gd и Ga выше 1400 °С. Монокристаллы выращивают методом Чохральского в иридиевых тиглях со скоростью вытягивания 3–6 мм/ч; диаметр нелегированных кристаллов до 100 мм, длина до 300 мм. Материал подложек для наращивания эпитаксиальных пленок железных гранатов (см. *Ферриты*), используемых в магн. запоминающих устройствах; ювелирный поделочный камень. Легированный Nd^{III} и др. РЗЭ – лазерный материал.

Гадолиний-скандий-галлиевый гранат $Gd_3Sc_2(GaO_4)_3$, легированный Nd^{III} ($3{,}5 \cdot 10^{20}$ атомов в 1 см^3) и Cr^{III} ($2 \cdot 10^{20}$ атомов),– кристаллы изумрудно-зеленого цвета. Получают сплавлением оксидов Gd, Sc и Ga. Монокристаллы выращивают по методу Чохральского из расплавленной смеси оксидов Gd, Sc и Ga выше 1500 °С со скоростью вытягивания 2–4 мм/ч в атмосфере N_2 (98%) и O_2 (2%). Перспективный лазерный материал.

Лит.: Камиинский А. А., Лазерные кристаллы, М., 1975; Яковлев Ю. М., Геиделев С. Ш., Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике, М., 1975; Выращивание кристаллов иттрий-алюминиевого граната. Обзоры по электронной технике, М., 1976; Элуэлл Д., Искусственные драгоценные камни, пер. с англ., М., 1981; Ахметов С. Ф., Искусственные кристаллы граната, М., 1982.

В. М. Гармаш, Н. И. Сергеева.

ГРАНИ́ЧНЫХ ОРБИТА́ЛЕЙ ТЕО́РИЯ, простейший вариант *возмущений теории* в методе молекулярных орбиталей. Предназначена для предсказания реакц. способности соединений. С этой целью в реагирующих молекулах рассматривают т. наз. граничные молекулярные орбитали (МО) – высшую занятую и низшую свободную (соотв. ВЗМО и НСМО). В радикалах или возбужденных молекулах роль одной из этих орбиталей или их обеих могут играть однократно занятые МО. Наиб. важная характеристика граничных МО – их парциальная электронная плотность, т. е. плотность на отдельных атомах, наз. граничной электронной плотностью или индексом реакц. способности.

Осн. постулат теории: р-ции легче всего протекают в случае макс. перекрывания граничных МО, к-рые, как правило, вносят наиб. вклад в энергию взаимод. реагеитов. Перекрывание приводит к переносу заряда с высшей занятой орбитали донора на иизшую свободную акцептора. При этом положение с наиб. граничной плотностью низшей своб. орбитали, как правило, иаиб. благоприятно для нуклеоф. атаки; электроф. атака протекает преим. по положению, где граничная плотность высшей занятой орбитали наибольшая. Взаимод. с переносом заряда между высшей занятой орбиталью одиого реагента и иизшей свободной другого приводит к возрастанию граничной плотности в области перекрывания.

Для описания реакц. способности необходимо знать только вид граиичных МО реагирующих молекул, к-рый, как правило, определяется при помощи простейших квантовохим. расчетов (см. *Молекулярных орбиталей методы*). Так, вид высшей занятой орбитали нафталина и низшей свободной иона нитрония, имеющих макс. плотность в α-положении нафталина и на атоме N иона иитрония соотв., объясняет, почему нитрование иафталина происходит в осн. в α-положение (рис. 1, *а*). Вид граничных МО бутадиена и этилена, имеющих одииаковую симметрию, объясняет предпочтительность супра-супраповерхностного способа их сближения (см. *Вудворда – Хофмана правила*) в диеновом сиитезе (рис. 1, *б*). В р-циях S_N2 с инверсией тетраэдрич. конфигурации атома С рассматривают переиос заряда с высшей занятой МО иуклеофила (донора) на иизшую свободную электрофила (акцептора), представленную двухатомной разрыхляющей МО (рис. 1, *в*). В этом случае только атака с тыла обеспечивает достаточно благоприятное перекрывание граничиых орбиталей. В случае мономолекулярных р-ций рассматриваются граничные орбитали взаимодействующих фрагментов.

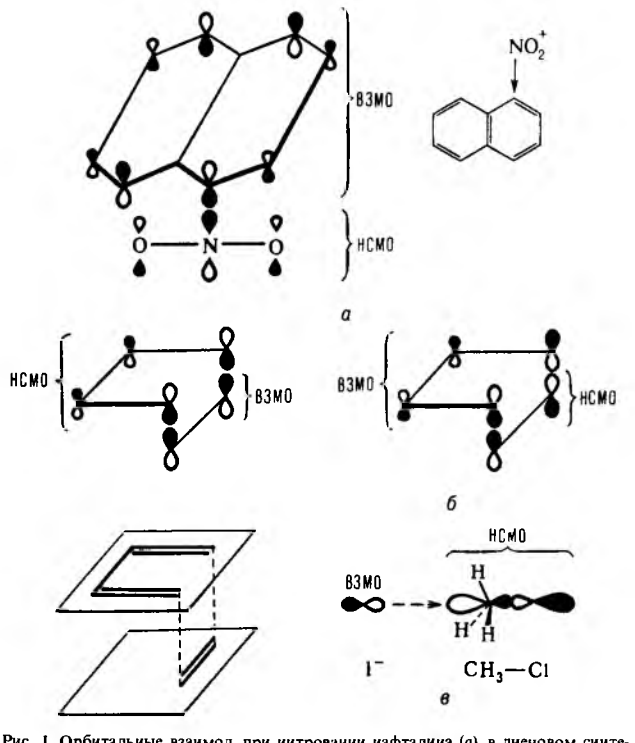


Рис. 1. Орбитальные взаимод. при иитровании иафталииа (*а*), в диеновом сиитезе (*б*), а также в р-цин S_N2 (*в*).

В ряде случаев невозможно четко выделить граиичные орбитали, поскольку контролировать р-цию могут несколько (или даже целые полосы) высоколежащих занятых и низколежащих свободных МО. Так, протонироваиие пиридина происходит ие в положение с макс. амплитудой высшей занятой π-орбитали, а по неподеленной электронной паре атома N. Г. о. т. предложена К. Фукуи в 1952.

Лит.: Минкин В. И., Симкии Б. Я., Миняев Р. М., Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций, М., 1986; Fukui K., «Science», 1982, v. 218, № 4574, p. 747–54.

М. Е. Клецкий.

ГРАНУЛИ́РОВАНИЕ (грануляция) (от лат. granulum – зернышко), формирование твердых частиц (гранул) определенных размеров и формы с заданными св-вами. Размер гранул зависит от вида материала, способа его дальнейшей переработки или применения и составляет обычно (мм): для миер. удобрений 1–4, термопластов 2–5, реактопластов 0,2–1,0, каучуков и резиновых смесей 15–25 и более, лек. препаратов (таблеток) 3–25. Формирование гранул размером менее 1 мм иногда наз. микрогранулированием.

Г. может быть основано на уплотнении порошкообразных материалов (с использованием связующих или без них), диспергировании и послед. кристаллизации расплавов или р-ров либо на измельчении крупных кусков в дробилках.

Осн. показатели эффективности Г. – выход товарной (кондиционной) фракции, кач-во получаемых гранул (форма, прочность, насыпная масса), однородность гранулометрич. состава (см. *Ситовой анализ*). Процесс можно осуществлять с возвратом мелких частиц на стадию гранулообразования (ретурное Г.) либо без него (безретурное). По первой схеме гранулируют удобрения, по второй – полимеры и лек. препараты. Отношение кол-ва ретура к выходу товарной фракции наз. ретурностью. Этот показатель, напр. для Г. удобрений методом окатывания (см. ниже), может изменяться от 0,3 до 10–15.

Придание в-вам формы гранул улучшает условия их хранения и транспортировки, позволяет механизировать и автоматизировать процессы послед. использования продуктов, повышает производительность и улучшает условия труда, снижает потери сырья и готовой продукции. Ниже рассмотрены важнейшие методы Г.

Окатывание включает след. стадии: смачивание частиц материала связующим (водой, сульфит-спиртовой бардой, смесями с водой извести, глин, шлаков и др. вяжущих материалов), в результате чего образуются отдельные комочки – агломераты частиц и (или) происходит наслаивание мелких частиц на более крупные; уплотнение агломератов в слое материала. Процесс осуществляют в барабанных, тарельчатых, скоростных и вибрац. грануляторах.

Принцип действия барабанного (рис. 1) и тарельчатого (рис. 2) грануляторов основан на вращении соотв. барабана, установленного горизонтально или под углом 1–3° (частота вращения 5–20 мин$^{-1}$), и спец. тарели, размещенной под углом 45–55° (частота вращения 5–50 мин$^{-1}$), внутри к-рых перемещается слой материала. Степень заполнения ими аппаратов может изменяться от 10 до 15%. Окатывание в барабанном грануляторе происходит на боковой цилиндрич. пов-сти, в тарельчатом – в осн. на пов-сти днища тарели.

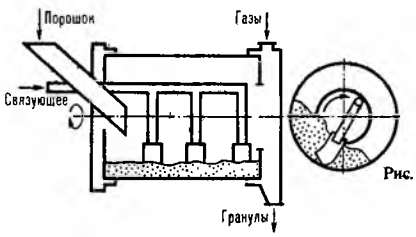


Рис. 1. Барабанный гранулятор.

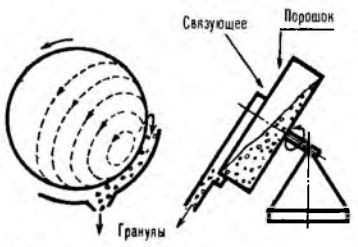


Рис. 2. Тарельчатый гранулятор (слева показана траектория движения частицы материала при вращении тарели).

Для интенсификации окатывания применяют скоростные и вибрац. грануляторы, в к-рых получают более плотные и однородные по размерам гранулы. В скоростном грануляторе (рис. 3) слой материала сильно перемешивается посредством шнека (частота вращения 1000–2500 мин$^{-1}$) и вала с насаженными на него штырями или пластинами. Корпус вибрац. гранулятора – горизонтальный прямоугольный или трапециевидный короб – крепится спец. пружинами к опорной плите и с помощью вибратора подвергается мех. колебаниям (частота 5–50 Гц, амплитуда 2–5 мм), благодаря к-рым материал хорошо перемешивается и уплотняется.

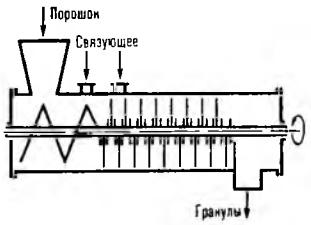


Рис. 3. Скоростной грануляторы.

Метод окатывания используют для Г. удобрений, железорудных концентратов и др. продуктов массового произ-ва.

Диспергирование жидкостей осуществляется в своб. объем или на пов-сть твердых частиц с послед. охлаждением капель расплава воздухом, водой, маслом и т. д. или кристаллизацией тонких пленок жидкости на пов-сти твердых частиц при сушке. Метод применяют для Г. расплавов удобрений в полых башнях, а также для Г. с использованием р-ров, суспензий и пульп в барабанных грануляторах-сушилках (аппаратах БГС) и аппаратах с псевдоожиженным слоем. При Г. распыливанием жидкости на пов-сти частиц, напр. в аппарате с псевдоожиженным слоем (рис. 4), тонкие пленки жидкости наслаиваются на центры гранулообразования в зоне взаимод. факела распыла с частицами взвешенного слоя. Гранулы растут вследствие кристаллизации пленок. Диспергирование используют также для покрытия таблеток и гранул разл. оболочками.

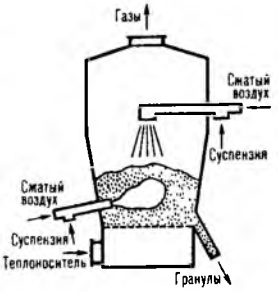


Рис. 4. Гранулятор с псевдоожиженным слоем.

Прессование – получение гранул в форме брикетов, плиток, таблеток путем уплотнения сухих порошков, иногда с послед. дроблением спрессованного материала. Для Г. фосфатных шлаков и некрых видов удобрений применяют валковые и вальцевые прессы (рис. 5), лек. препаратов и витаминов – таблеточные машины (см. *Таблетирование*), реактопластов – зубчатые роторные грануляторы, вальцы и спец. экструдеры. Для непрерывной подачи порошка и его предварит. уплотнения используют подпрессовыватель (спиралевидный шнек). Особенность Г. на валках и вальцах – выдавливание из порошка в зоне деформации воздуха и его фильтрация сквозь слой поступающего в эту зону материала. В данном случае скорость процесса, определяющая производительность пресса, лимитируется той величиной, при к-рой порошок переходит в зоне деформации во взвешенное состояние.

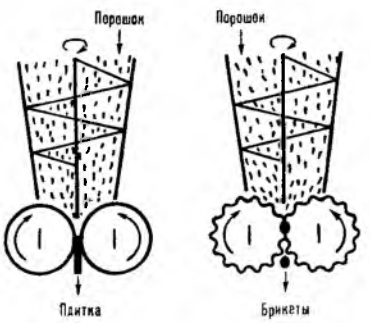


Рис. 5. Валковый (слева) и вальцевый (справа) прессы для уплотнения порошков.

Экструзия – образование гранул путем продавливания пластично-вязкой массы с помощью шнека через головку экструдера с послед. разрезанием или дроблением материала. Метод используют в осн. для Г. термопластов, каучуков

и резиновых смесей, а также концентриров. кормов. Наиб. распространение получили червячные экструдеры. Порошкообразный материал плавится и выдавливается в виде жгутов или лент, к-рые режутся непосредственно после выхода из головки или дробятся после охлаждения в спец. ваине. При Г. мучнистых кормов их обрабатывают паром или смешивают с водой или биомассой, подают на вращающуюся перфорированную матрицу, выдавливают через ее отверстия и разрезают на гранулы ножами.

Лит. Колпашников А. И., Ефремов А. В, Гранулированные материалы, М., 1977; Классен П. В., Гришаев И. Г., Основы техники грануляции, М., 1982.
П. В. Классен.

ГРАНУЛИ́ТЫ, см. *Динамоны.*

ГРАФИ́Т (нем. Graphit, от греч. gráphō – пишу), аллотропная модификация *углерода*, наиб. устойчивая при обычных условиях. Г. – распространенный в природе минерал. Встречается обычно в виде отдельных чешуек, пластинок и скоплений, разных по величине и содержанию Г. Различают месторождения кристаллич. Г., связанного с магматич. горными породами или кристаллич. сланцами, и скрытокристаллич. Г., образовавшегося при метаморфизме углей. В кристаллич. сланцах содержание Г. составляет 3–20%, в магматич. горных породах 3–50%, в углях 60–85%.

Кристаллическая структура. Кристаллич. решетка Г. (рис. 1) гексагональная ($a = 0{,}24612$ нм, $c = 0{,}67079$ нм, $z = 4$, пространств. группа C_6/mmc, теоретич. плотн. 2,267 г/см^3). Состоит из параллельных слоев (базисных плоскостей), образованных правильными шестиугольниками из атомов С. Углеродные атомы каждого слоя расположены против центров шестиугольников, находящихся в соседних слоях (нижнем и верхнем); положение слоев повторяется через один, а каждый слой сдвинут относительно другого в горизонтальном направлении на 0,1418 нм.

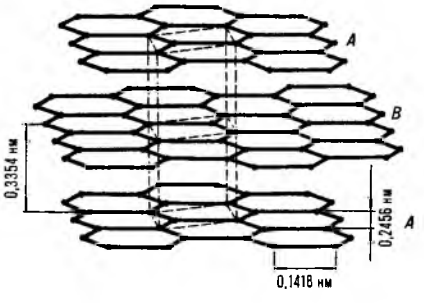


Рис. 1. Кристаллич. решетка графита (природного цейлонского). *A, B* – углеродные слои; пунктирными линиями показана элементарная кристаллич. ячейка.

Известна также модификация с ромбоэдрич. решеткой ($a = 0{,}3635$ нм, $\alpha = 39{,}49°$, $z = 4$, пространств. группа $R3m$). Положение плоских слоев в ее структуре повторяется не через один слой, как в гексагон. модификации, а через два. В прир. Г. содержание ромбоэдрич. структуры доходит до 30%, в искусственно полученных Г. наблюдается только гексагональная. При 2230–3030 °С ромбоэдрич. Г. полностью переходит в гексагональный.

Внутри слоя связи между атомами ковалентные, образованы sp^2-гибридными орбиталями. Взаимод. между слоями осуществляются ван-дер-ваальсовыми силами. Для природного (цейлонского) Г. межслоевое расстояние при нормальных условиях 0,3354 нм. Энергия связи между слоями гексагон. Г. составляет 16,75 Дж/моль (15 °С), 15,1 Дж/моль (– 134,15 °С). Энергия связи С—С в слое 167,6 Дж/моль (1118 °С).

В кристаллич. решетке Г. могут наблюдаться вздутия, искривления углеродных сеток и дефекты тонкого строения. В результате коагуляции вакансий могут образоваться микрополости диам. до 3 мкм. Объединение отдельных участков этих дефектов приводит к возникновению краевых дислокаций, а также дислокац. петель величиной 0,1–1,0 мкм. Концентрация вакансий в Г. увеличивается при его нагревании, напр. при 3650 °С она достигает 0,5 атомных %. Дефекты могут возникать и при внедрении в решетку как углеродных атомов, так и гетероатомов (см. *Графита соединения*).

Свойства. Г. – жирное на ощупь в-во черного или серо-черного цвета с металлич. блеском. Его св-ва зависят от происхождения или способа получения. Наиб. правильные кристаллы образует минерал цейлонских месторождений. Искусственно Г. получают: нагреванием смеси кокса или каменного угля с пеком (т. наз. ачесоновский Г.); термомех. обработкой смеси, содержащей кокс, пек, прир. Г. и карбидообразующие элементы (рекристаллизованный Г.); пиролизом газообразных углеводородов (пирографит). К разновидностям искусственно полученного Г. относят также доменный Г. (выделяется при медленном охлаждении больших масс чугуна) и карбидный Г. (образуется при термич. разложении карбидов).

При атм. давлении выше 2000 °С Г. возгоняется, в парах обнаружены молекулы, содержащие от одного до семи атомов С. При высоких давлениях и нагревании образуется алмаз (рис. 2). Тройная точка (Г. – жидкость – пар): т-ра 4130 К, давл. 12 МПа. Наиб. плотность (в зависимости от добавки 2,0–5,0 г/см^3) имеет рекристаллизованный Г. Ниже приводятся термодинамич. св-ва ачесоновского Г.: C_p^0 8,54 Дж/(моль · К), ур-ние температурной зависимости: $C_p^0 = a + bT - cT^{-2} - dT^{-3} - eT^3$ (288–4130 К), где $a = 4{,}824$, $b = 28{,}627 \cdot 10^{-3}$, $c = 3{,}250 \cdot 10^5$, $d = 13{,}812 \cdot 10^{-6}$, $e = 2{,}276 \cdot 10^{-9}$; $\Delta H^0_{пл}$ 104 кДж/моль, $S^0_{пл}$ 24 Дж/(моль · К); $\Delta H^0_{возг}$ 716,67 кДж/моль (288 К); S^0_{298} 5,74 Дж/(моль · К). Для Г. разл. происхождения $\Delta H^0_{сгор}$ ок. – 395 кДж/моль.

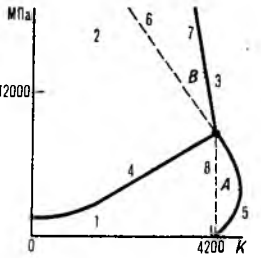


Рис. 2. Диаграмма состояния углерода: *1* и *2* – области устойчивости соотв. графита и алмаза; *3* – область существования расплава углерода; *4* – линия равновесия графит – алмаз; *5, 6, 7, 8* – линии плавления соотв. графита, метастабильного графита (приблизит. граница существования метастабильного графита в поле алмаза), алмаза и метастабильного алмаза в поле графита (приблизит. граница); *A* и *B* – области существования термодинамически неустойчивых алмаза и графита соответственно.

Высокая анизотропия св-в монокристаллов Г. обусловлена строением его кристаллич. решетки. В направлении базисных плоскостей тепловое расширение Г. до 427 °С отрицательно (т. е. Г. сжимается), его абс. значение с повышением т-ры уменьшается. Выше 427 °С тепловое расширение становится положительным. Температурный коэф. линейного расширения равен $-1{,}2 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$ (до – 73 °С), 0 (427 °С), $0{,}7 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$ (выше 727 °С). В направлении, перпендикулярном базисным плоскостям, тепловое расширение положительно, температурный коэф. линейного расширения практически не зависит от т-ры и превышает более чем в 20 раз среднее абс. значение этого коэф. для базисных плоскостей. Температурный коэф. линейного расширения поликристаллич. Г. очень быстро увеличивается в интервале – 100–0 °С, затем рост его замедляется; для наиб. распространенных Г. эти коэф. одинаковы и равны $0{,}2 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$ в интервале 0–500 °С и $0{,}4 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$ выше 1000 °С.

Для монокристаллов Г. отношение значений теплопроводности в направлениях, параллельном и перпендикулярном базисным плоскостям (коэф. анизотропии k), может достигать 5 и более. Теплопроводность [Вт/(м · К)] в направлении базисных плоскостей для Г.: цейлонского 278,4 ($k = 3{,}2$), камберлендского 359,6 ($k = 6$), канадского 522,0 ($k = 6$), пирографита 475–2435 ($k = 100$–800). Наивысшей теплопроводностью (большей, чем у Cu) обладает рекристаллизованный Г. с добавками карбидов Ti и Zr. Теплопроводность искусственно полученного поликристаллич. Г. сильно зависит от его плотности и составляет 92,22, 169,94 и 277,44 Вт/(м · К) при плотности соотв. 1,41, 1,65 и 1,73 г/см^3. На кривой температурной зависимости теплопроводности имеется максимум, положение и величина к-рого зависят от размеров и степени совершенства кристаллов.

Электрич. проводимость монокристаллов Г. в иаправлении, параллельиом базисной плоскости (ρ 0,385·10^{-6} Ом·м), близка к металлической, в перпендикулярном – в сотни раз меньше, чем у металлов (52,0·10^{-6} Ом·м). Величиина ρ принимает мииим. значение в интервале 0–1000 °С, положение минимума смещается в область низких т-р тем больше, чем совершеинее кристаллич. структура. Наивысшую электрич. проводимость имеет рекристаллизованный Г.

Монокристаллы Г. диамагнитны, магн. восприимчивость велика в иаправлении, перпендикулярном базисным плоскостям ($-22\cdot10^{-3}$), и незначительна в параллельном направлении ($-0{,}5\cdot10^{-3}$). Знак коэф. Холла меияется с положительного иа отрицательный при 2100 °С.

Прочностиые св-ва Г. измеияются с увеличением т-ры. Для большиства искусств. Г. $\sigma_{раст}$ с повышением т-ры возрастает в 1,5–2,5 раза, достигая максимума при 2400–2800 °С; $\sigma_{сж}$ увеличивается в 1,3–1,6 раза в интервале 2200–2300 °С; модули упругости и сдвига возрастают в 1,3–1,6 раза в интервале 1600–2200 °С. С повышением т-ры до 3000 °С и выше прочностиые св-ва довольно резко снижаются и при 3200 °С приближаются к св-вам при 20 °С. В интервале 20–2000 °С Г. хрупок. В диапазоне 2200–2600 °С наблюдается большая остаточная деформация, достигающая 0,35–1,5% в зависимости от вида Г. Для искусственио полученного поликристаллич. Г. $\sigma_{раст}$ 9,8–14,7 МПа, $\sigma_{изг}$ 19,6–21,6 МПа, $\sigma_{сж}$ 24,5–29,4 МПа; коэф. Пуассона 0,20–0,27; твердость по Бринеллю 392–588 МПа, по шкале Мооса 1-2. Наиб. высокие прочностные св-ва имеет рекристаллизоваииый Г.

Хорошие антифрикционные св-ва Г. обусловлены легкостью скольжения одного углеродного слоя относительно другого под действием малых сдвиговых напряжений в иаправлеиии базисных плоскостей. Коэф. трения по металлам (для рабочих скоростей до 10 м/с) составляют 0,03–0,05. Для пирографита под действием напряжений в иаправлении, перпеидикулярном базисным плоскостям, он составляет 0,4–0,5; пирографит м. б. использован в кач-ве фрикциоиного материала.

После облучения Г. нейтронами его физ. св-ва изменяются: ρ увеличивается, а прочность, модуль упругости, твердость, теплопроводность умеиьшаются на порядок. После отжига при 1000–2000 °С св-ва восстанавливаются до прежних значений. Г. обладает низким сечением захвата тепловых иейтронов ($0{,}38\cdot10^{-30}$ м^2).

Характерная особениость искусственно полученного Г. – его пористость, оказывающая существенное влияние практически на все св-ва Г. Объем пор от 2–3% для пирографита до 80–85% для др. видов Г. Для описания зависимости $\sigma_{сж}$, модуля упругости, теплопроводности, ρ от пористости примеияют эмпирич. выражение: $P_i = P_{oi}\exp\alpha_i\varepsilon$, где P_i и P_{oi} – св-ва соотв. пористого и непористого Г., ε – общая пористость, α_i – параметр для i-того св-ва.

Г. весьма инертен при нормальных условиях. Окисляется O_2 воздуха до CO_2 выше 400 °С, CO_2 – выше 500 °С. Т-ра начала р-ций тем выше, чем совершеннее кристаллич. структура Г. Окислеиие ускоряется в присут. Fe, V, Na, Cu и др. металлов, замедляется в присут. Cl_2, соед. фосфора и бора. С молекулярным азотом Г. практически не реагирует, с атомарным при обычной т-ре образует цианоген C_2N_2, в присут. H_2 при 800 °С – HCN. В условиях тлеющего разряда Г. с N_2 дает парацианоген $(CN)_x$, где $x \geqslant 2$. С оксидами азота выше 400 °С образует CO_2, CO и N_2, с H_2 при 300–1000 °С – CH_4. Галогены внедряются в кристаллич. решетку Г., давая соед. включения (см. *Графита соединения*).

С большинством металлов и их оксидов, а также со мн. неметаллами Г. дает карбиды. Со всеми щелочными металлами, нек-рыми галогенидами, оксифторидами, галогеиоксидами, оксидами и сульфидами металлов образует соед. включения, с нитридами металлов выше 1000 °С – твердые р-ры нитридов и карбидов, с боридами и карбидами – эвтектич. смеси с т-рами плавления 1800–3200 °С. Г. стоек к действию к-т, р-ров солей, расплавов фторидов, сульфидов, теллуридов, орг. соед., жидких углеводородов и др., реагирует с р-рами щелочей, жидкими окислителями и рядом хлор- и фторорг. соединений.

Наиб. химически и термически стоек пирографит. Он практически непроницаем для газов и жидкостей, при 600 °С его стойкость к окислению во мн. раз выше, чем у других Г. В инертной среде пирографит работоспособен при 2000 °С в течеиие длительного времени.

Получение. Кристаллич. Г. извлекают из руд методом флотации, руды скрытокристаллич. Г. используют без обогащения.

Исходное сырье для получения Г. – нефтяной или металлургич. кокс, антрацит и пек. Отдельные частицы исходных углеродных материалов в результате карбонизации при обжиге связываются в монолитное твердое тело, к-рое затем подвергают графитации (кристаллизации). По одному из методов кокс или антрацит измельчают и смешивают с пеком в определенных соотношениях, прессуют при давл. до 250 МПа, а затем подвергают обжигу при 1200 °С и графитации при иагр. до 2600–3000 °С. Для уменьшения пористости полученный Г. пропитывают синтетич. смолой или жидким пеком, после чего снова подвергают обжигу и графитации. В произ-ве Г. повыш. плотности пропитку, обжиг и графитацию повторяют до пяти раз.

Из смеси, содержащей кокс, пек, прир. Г. и до 20% тугоплавких карбидообразующих элемеитов (напр., Ti, Zr, Si, Nb, W, Ta, Mo, B), получают рекристаллизованный Г. Исходную шихту нагревают в графитовых прессформах до т-ры, на 100–150 °С превышающей т-ру плавления эвтектич. смеси карбида с углеродом, под давл. 40–50 МПа в течение неск. десятков минут.

Пирографит получают пиролизом газообразных углеводородов с осаждением образовавшегося углерода из газовой фазы на подложку из Г. Осадки имеют кристаллич. структуру разл. степени совершенства – от турбостратной неупорядоченной (пироуглерод) до упорядоченной графитовой (пирографит).

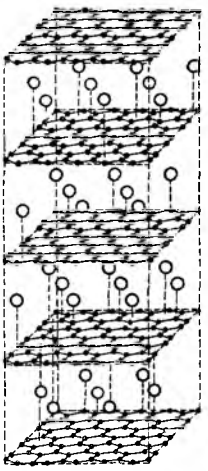
Примеиение. Г. используют в металлургии для изготовления плавильных тиглей и лодочек, труб, испарителей, кристаллизаторов, футеровочных плит, чехлов для термопар, в кач-ве противопригарной «присыпки» и смазки литейных форм. Он также служит для изготовления электродов и нагревательных элементов электрич. печей, скользящих контактов для электрич. машин, анодов и сеток в ртутных выпрямителях, самосмазывающихся подшипников и колец электромашин (в виде смеси с Al, Mg и Pb под назв. «графаллой»), вкладышей для подшипников скольжеиия, втулок для поршневых штоков, уплотнительиых колец для насосов и компрессоров, как смазка для нагретых частей машин и устаиовок. Его используют в атомной технике в виде блоков, втулок, колец в реакторах, как замедлитель тепловых нейтронов и конструкц. материал (для этих целей применяют чистый Г. с содержаиием примесей не более 10^{-2}% по массе), в ракетной технике – для изготовления сопел ракетных двигателей, деталей внеш. и внутр. теплозащиты и др., в хим. машиностроении – для изготовления теплообмеиников, трубопроводов, запорной арматуры, деталей центробежных насосов и др. для работы с активиыми средами. Г. используют также как иаполнитель пластмасс (см. *Графитопласты*), компонент составов для изготовления стержией для карандашей, при получении алмазов. Пирографит наносится в виде покрытия на частицы ядерного топлива. См. также *Углеграфитовые материалы*.

Наиб. кол-во прир. Г. добывают в СССР, ЧССР, Южной Корее, Мексике, Австрии, ФРГ, лучшие сорта крупнокристаллич. Г. – на Цейлоне и Мадагаскаре. Произ-во Г. сосредоточеио в промышлеино развитых странах (Великобритания, СССР, США, Франция, ФРГ, Япония) и достигает сотен тыс. тонн в год.

Лит.: Веселовский В. С., Угольные и графитовые конструкциоиные материалы, М., 1966; Шулепов С. В., Физика углеграфитовых материалов, М., 1972; *Рекристаллизованный графит*, М., 1979; Костиков В. И., Вареиков А. Н., Взаимодействие металлических расплавов с углеродиыми материалами, М., 1981.

В. И. Костиков.

ГРАФИ́ТА СОЕДИНЕ́НИЯ, соед. включения, образующиеся при внедрении атомов, ионов или молекул между углеродными слоями кристаллич. решетки графита. При этом используют в-ва, способные легко отдавать электроны (напр., щелочные металлы) или принимать их (напр., галогены, галогениды металлов). Образование Г. с. сопровождается разбуханием графита (вследствие раздвигания углеродных слоев) и существенным изменением его электрич. св-в.



○ — атом калия
• — атом углерода

Кристаллич. решетка C_8K, темные кружки – атомы углерода, светлые – калия

Соед. со щелочными металлами могут иметь составы C_8M, $C_{16}M$, $C_{24}M$, $C_{36}M$, $C_{40}M$, $C_{64}M$. Металл в решетке находится в виде атома; при его ионизации происходит перенос электронов в зону проводимости графита. Структура C_8K представлена на рисунке. У этого соед. атомы металла располагаются над центрами гексагон. колец из атомов углерода. В соед. $C_{16}M$ атомы металла расположены так же, но только между каждой парой слоев графита. Аналогично построены и др. соединения. В случае $C_{64}M$ один металлич. слой приходится на восемь углеродных.

В отличие от др. щелочных металлов, Na образует соед. с большим избытком углерода: из прир. графита получены $C_{120}Na$, $C_{64}Na$, $C_{36}Na$, из искусственно полученного – $C_{153\pm3}Na$.

По уменьшению деформирующего действия на решетку графита при образовании слоистых соед. щелочные металлы располагаются в ряд: Cs, Rb, K, Na, Li. Соед. с графитом образуют также др. металлы – Ba, Sr, Zn, Cd и многие РЗЭ.

В соед. с галогенами происходит перенос электронов из зоны проводимости графита к атомам галогена, в результате чего образуются положительно заряженные дырки. Наиб. известны бромсодержащие Г. с., напр. C_8Br. Синтезированы соед. с фтором состава $CF_{0,676}$–$CF_{0,998}$, C_2F и C_4F.

Получены Г. с. с кислородсодержащими к-тами, напр. $C^+_{24}HSO^-_4 \cdot H_2SO_4$ (гидросульфат графита). H_2SO_4 внедряется в решетку графита в виде ионов HSO^-_4 или молекул. Известны соед. с HF, напр. $C^+_{24}HF^-_2 \cdot 2H_2F_2$.

Весьма многочисленны соед. с галогенидами (напр., с $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZrCl_4$, UCl_4, $MoCl_5$, MoF_6, BrF_3, ICl), оксигалогенидами (CrO_2Cl_2, CrO_2F_2, UO_2Cl_2, $XeOF_2$), оксидами и сульфидами металлов. Их часто наз. «молекулярными комплексами», т. к. они образуются при внедрении галогенидов в решетку графита в виде молекул. Из соед. с галогенидами металлов наиб. изучено соед. с $FeCl_3$, в к-ром содержание хлорида может достигать 56%; при этом возможные для заполнения слои заняты только на 92%. В случае $AlCl_3$ соед. имеет ф-лу $C^+_m[AlCl^-_4 + nAlCl_3]$, где соотношение $m:(n+1)$ составляет 1:9, 1:18 или 1:36. Сульфид или хлорид металла с переменной валентностью при внедрении в графит приобретает более высокую степень окисления.

Свойства. Соед. с небольшим содержанием внедрившегося в-ва имеют черный цвет и по внеш. виду мало отличаются от исходного графита. По мере увеличения содержания их цвет меняется сначала на сине-голубой, затем на желто-оранжевый.

Наиб. интересное св-во Г. с. – высокая электрич. проводимость, приближающаяся к проводимости Cu или Ag, а в ряде случаев даже превышающая ее в 2–5 раз. Макс. проводимость характерна для соед. с акцепторами электронов, напр. с ICl. Так, электрич. проводимость вдоль оси *a*: для $C_{8,2}ICl_{1,08}$ $0{,}9\cdot10^{-3}$ $Ом^{-1}\cdot м^{-1}$; для $C_{16,3}ICl_{1,1}$ $2{,}8\cdot10^{-3}$ $Ом^{-1}\cdot м^{-1}$; для $C_{33,0}ICl_{1,1}$ $1{,}3\cdot10^{-3}$ $Ом^{-1}\cdot м^{-1}$. Эти значения в 70 раз превышают электрич. проводимость исходного пиролитич. графита и близки к проводимости Au. С понижением т-ры электрич. проводимость Г. с. увеличивается. Соед. с K, Rb и Cs обладают сверхпроводящими св-вами.

Соед. со щелочными металлами не разлагаются при комнатной т-ре в инертной атмосфере; легко окисляются; взаимод. с H_2 и N_2. При высоких т-рах металл может испаряться. Хим. способами полностью удалить металл из соед. не удается. При повыш. т-рах большинство Г. с. отличается высокой хим. активностью. При термич. или хим. разложении, к-рое может протекать весьма бурно, слоистая структура сохраняется без изменений. При гидролизе из этих соед. выделяется только H_2.

Особенность Г. с. с галогенами, нек-рыми галогенидами металлов и др. – способность удерживать часть внедрившихся атомов или молекул даже при высоких т-рах. Такие соед. наз. «остаточными», они устойчивы даже при нагревании в нейтральных средах и в вакууме до 1200–1500 °C; предполагают, что внедрившиеся атомы и молекулы закрепляются на дефектах кристаллической решетки графита.

Получение. Г. с. образуются, как правило, при нагревании графита с внедряющимися в-вами, напр. с хлоридами металлов – при 230–280 °C, с щелочными металлами – при 300 °C и выше. С бромом графит реагирует при комнатной т-ре. В нек-рых случаях требуется «катализатор» (напр., Cl_2), роль к-рого сводится к обмену электронами с реагентами в случае отсутствия такой способности (по отношению к графиту) у внедряющегося в-ва. Катализаторы входят в состав Г. с. Так, при образовании соед. с $AlCl_3$ один атом Cl приходится на три молекулы хлорида, в случае $InCl_3$ или $GdCl_3$ – на шесть молекул хлорида.

Наиб. подробно изучено образование слоистых соединений с конц. H_2SO_4 в присут. окислителей – HNO_3, CrO_3, $KMnO_4$ и др. Гидросульфат графита получают в виде достаточно крупных образцов в сравнительно больших масштабах, используя анодное окисление пиролитич. графита. Интенсивно изучается синтез слоистых Г. с. с галогенидами при давлениях до 10 МПа. В этом случае следует ожидать получения соед. с т. наз. невнедряющимися в графит галогенидами, напр. с $SeCl_4$, PCl_5, $AsCl_3$. Такие соединения м. б. основой новых неорг. материалов.

Применение. Пром. применение Г. с. очень быстро расширяется. Соединения с к-тами используют в хим. машиностроении в кач-ве антифрикционных материалов и химически стойких прокладок. На основе соединений с Li создаются батареи высокой емкости. Соединения с галогенами применяют в орг. синтезе в кач-ве мягких фторирующих и хлорирующих агентов, с фтором – как твердую смазку, материал катодов (в хим. источниках тока) и щеток для электродвигателей. Из смесей Г. с. с медью или алюминием изготавливают материалы, к-рые вследствие их малой плотности, высокой электрич. проводимости, сравнительной дешевизны применяют для изготовления проводов. Высокая электрич. проводимость Г. с. позволяет применять их вместо графита в кач-ве наполнителей пластмасс. Многие соед. являются катализаторами, в т. ч. полимеризации, изомеризации; соед. K, Rb и Cs катализируют конверсию ортоводорода в параводород. См. также *Интеркалаты*.

Лит Новиков Ю Н, Вольпин М Е, «Успехи химии», т 40, № 9, 1971, с 1568–92; Коллоит Р, Нестехиометрия, пер. с франц., М., 1974, Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник, под ред В П Соседова, М., 1975.

В И Костиков

ГРАФИТОПЛА́СТЫ, композиц. материалы на основе углеграфитовых наполнителей и полимерных связующих. Наполнителями служат графиты (природный, тигельный, коллоидный) в кол-ве 5–15% по массе, обычно в сочетании (20–80%) с искусственными углеродными или графитированными материалами (измельченными отходами электродного произ-ва), коксом, термоантрацитом, стеклянными или углеродными волокнами, металлич. порошками

(бронза, медь) и др. Углеграфитовые наполнители характеризуются высокой хим. стойкостью, теплостойкостью, низким температурным коэф. линейного расширения и невысокой плотностью (1,22–2,25 г/см^3), пористостью (20–30%), развитой пов-стью частиц. Состав и св-ва углеграфитовых наполнителей существенно зависят от месторождения исходного сырья, технологии его обогащения и произ-ва. Содержание в них углерода составляет 75–99,5%, золы (минер. примеси) – 0,5–25%, летучих – 0,2–6%; $\sigma_{раст}$ 5–10 000 МПа, $\sigma_{сж}$ 1,7–100 МПа, $\sigma_{изг}$ 3–100 МПа; коэф. теплопроводности 0,009–0,19 Вт/(м·К); ρ 240–$7\cdot10^{-2}$ Ом·м. См. также *Углеграфитовые материалы.*

В кач-ве связующих используют феноло-формальд., эпоксидные, фурановые смолы, кремнийорг. полимеры, фторопласты, полиамиды, полиимиды и др. Г. могут содержать также отвердители и ускорители отверждения, пластификаторы, антиоксиданты, MoS_2, BN и др. добавки.

Техиология получения Г. включает подготовку сырья (гл. обр. измельчение смолы и наполнителей до требуемого гранулометрич. состава), дозирование и смешеиие исходиых компонеитов, пропитку наполнителей связующим (вальцевание, экструзия), послед. измельчение (получеиие пресс-порошка из реактопластов или граиулирование термопластов). Г. перерабатывают в изделия компрессионным или литьевым прессованием, заливкой в форму, экструзией, литьем под давлением, прокаткой и др. Пресс-формы и литники оборудования должны иметь повышенную твердость и изиосостойкость; металлич. рабочие пов-сти целесообразио хромировать, т. к. коэф. трения углеграфитовых материалов по хромистым сталям иаиб. низкий. Готовые изделия могут подвергаться термообработке для доотверждения и снятия остаточиых напряжений, спеканию, карбонизации или графитации связующего. Для мех. обработки деталей из Г. используют режущий инструмент уииверсального типа из твердых сплавов.

Г. иа основе термореактивных связующих – высоконаполненные химически стойкие материалы; коэф. теплопроводности 8–195 Вт/(м·К), температурный коэф. линейного расширения (2,2–8,5)·10^{-6} °C^{-1}; $\sigma_{раст}$ 18–50 МПа, $\sigma_{сж}$ 80–120 МПа, $\sigma_{изг}$ 20–150 МПа, теплостойкость иа воздухе 170–600 °C (до 2000 °C в инертной среде). Недостатки: хрупкость, низкая предельная деформация разрушения. Из-за низкой прочности при растяжении оптим. режим работы этих Г. – всестороннее сжатие. При использовании термопластичиых связующих и низких степенях иаполнения получаются материалы с повышенными стойкостью к ударным нагрузкам и температурным коэф. лиiейного расширения [до (3–10)·10^{-5} °C^{-1}], пониженным коэф. теплопроводности [до 0,7–1,0 Вт/(м·К)]. Из таких Г. можно изготавливать конструкционные тонкостенные детали сложиой формы.

Все Г. на воздухе обладают самосмазывающимися св-вами (коэф. трения 0,05–0,20), интенсивность их изнашивания 10^{-9}–10^{-12} м/м в зависимости от условий эксплуатации. Узлы трения из Г. выдерживают в неск. раз более высокие ударные и статич. иормальные нагрузки, чем антифрикционные графитовые материалы, их можно эксплуатировать в условиях полужидкостного трения, одиако предельная т-ра эксплуатации Г. ниже в 1,5–3 раза (она определяется теплостойкостью связующего). В криогениых условиях узлы трения из Г. на основе термореактивных связующих работоспособны только при достижении точки росы, т. к. в сухих газах наполнители не обладают самосмазывающими св-вами, а термореактивные связующие не антифрикционны (в отличие от термопластичных).

Электропроводность Г. повышается с увеличеиием содержания наполнителя и повышением в последнем доли графитового материала, с введением электропроводящих металлич. добавок. Г. обладают хорошей коммутацией.

Применяют Г. для изготовления узлов трения с.-х. техники, компрессоров без смазки, насосов, сепараторов водоэмульсионных сред, скользящих электроконтактов, химически стойких узлов оборудования, в т. ч. теплообменииков для агрессивиых сред (за исключением окислительиых). После дополиит. обработки изделий из Г. (трубы, фланцы и др.) их используют для изготовления высокотемпературной теплообменной коррозиониостойкой хим. аппаратуры. Г. используют также для получения высокочистых порошков карбидов тугоплавких металлов, пористых теплозащитных и теплоизоляц. материалов и изделий. В составе таких Г. соотношение между карбонизуемым связующим, углеграфитовым наполнителем и оксидом металла должно быть таким, чтобы после формоваиия изделия и послед. термообработки содержание С (из связующего и наполнителя) было достаточно для восстановления оксида металла до карбида.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 1, М., 1972; Бобков С. А. [и др.], «Пластические массы», 1979, № 5, с. 27–29; Столярова В. А., Шяегель Ф. И., Маматов Ю. М., там же, 1980, № 1, с. 20–22; Васильев Ю. Н. [и др.], «Трение и износ», 1981, т. 2, № 2, с. 356–60; Кац С. М., Высокотемпературные теплоизоляциоиные материалы, М., 1981; Техиич. свойства аитифрикциоиных самосмазывающихся пластмасс. Обзорная информация, под ред. Г. В. Сагалаева, Н. Л. Шембель, М., 1982.

С. А. Колесников, Н. Л. Шембель.

ГРАФОВ ТЕОРИЯ в химии, область коиечиой математики, изучающая дискретные структуры, наз. графами; применяется для решеиия различиых теоретич. и прикладных задач.

Некоторые основные понятия. Граф – совокупность точек (вершин) и совокупиость пар этих точек (не обязательно всех), соединиеиых линиями (рис. 1, *а*). Если на графе лиiии ориеитироваиы (т. е. стрелками показаио иаправлеиие связи вершин), они иаз. дугами, или ветвями; если неориентированы, – ребрами. Соотв. граф, содержащий только дуги, наз. ориеитированным, или орграфом; только ребра – иеориентированиым; дуги и ребра – смешаииым. Граф, имеющий кратные ребра, иаз. мультиграфом; граф, содержащий только ребра, прииадлежащие двум его непересекающимся подмножествам (частям), – двудольным; дуги (ребра) и (или) вершиы, к-рым отвечают определенные веса или числовые значения к.-л. параметров, – взвешенным. Путь в графе – чередующаяся последовательность вершин и дуг, в к-рой ни одиа из вершии ие повторяется (напр., *а*, *b* на рис. 1, *а*); контур – замкнутый путь, в к-ром первая и последияя вершины совпадают (иапр., *f*, *h*); петля – дуга (ребро), к-рая начиiается и кончается в одиой и той же вершине. Цепь графа – последовательность ребер, в к-рой ни одна из вершии не повторяется (напр., *c*, *d*, *e*); цикл – замкнутая цепь, в к-рой ее начальная и конечиая вершины совпадают. Граф иаз. связиым, если любая пара его вершии соединеиа цепью или путем; в противоположиом случае граф наз. несвязиым.

Дерево – связный иеориентированный граф, ие содержащий циклов или контуров (рис. 1, *б*). Остовный подграф нек-рого графа – его подмножество, содержащее все вершины и лишь определеиные ребра. Остовиое дерево нек-рого графа – его остовный подграф, представляющий собой дерево. Графы иаз. изоморфными, если существует взаимно однозиачиое соответствие между совокупностями их вершин и ребер (дуг).

Для решеиия задач Г. т. и ее приложений графы представляют с помощью матриц (смежности, инцидеитности, двустрочиых и др.), а также спец. числовых характеристик. Напр., в матрице смежности (рис. 1, *в*) строки и столбцы отвечают номерам вершин графа, а ее элементы прииимают зиачения 0 и 1 (соотв. отсутствие и наличие дуги между даиной парой вершин); в матрице инцидентности (рис. 1, *г*) строки отвечают номерам вершин, столбцы – иомерам дуг, а элемеиты принимают зиачения 0, + 1 и – 1 (соотв. отсутствие, наличие дуги, входящей в вершину и выходящей из нее). Наиб. употребительиые числовые характеристики: число вершин (m), число дуг или ребер (n), цикломатич. число, или раиг графа ($n - m + k$, где k – число связных подграфов в несвязном графе; иапр., для графа на рис. 1, *б* ранг будет: $10 - 6 + 1 = 5$).

Применение Г. т. базируется иа построеиии и анализе разл. классов химических и химико-технологиче-

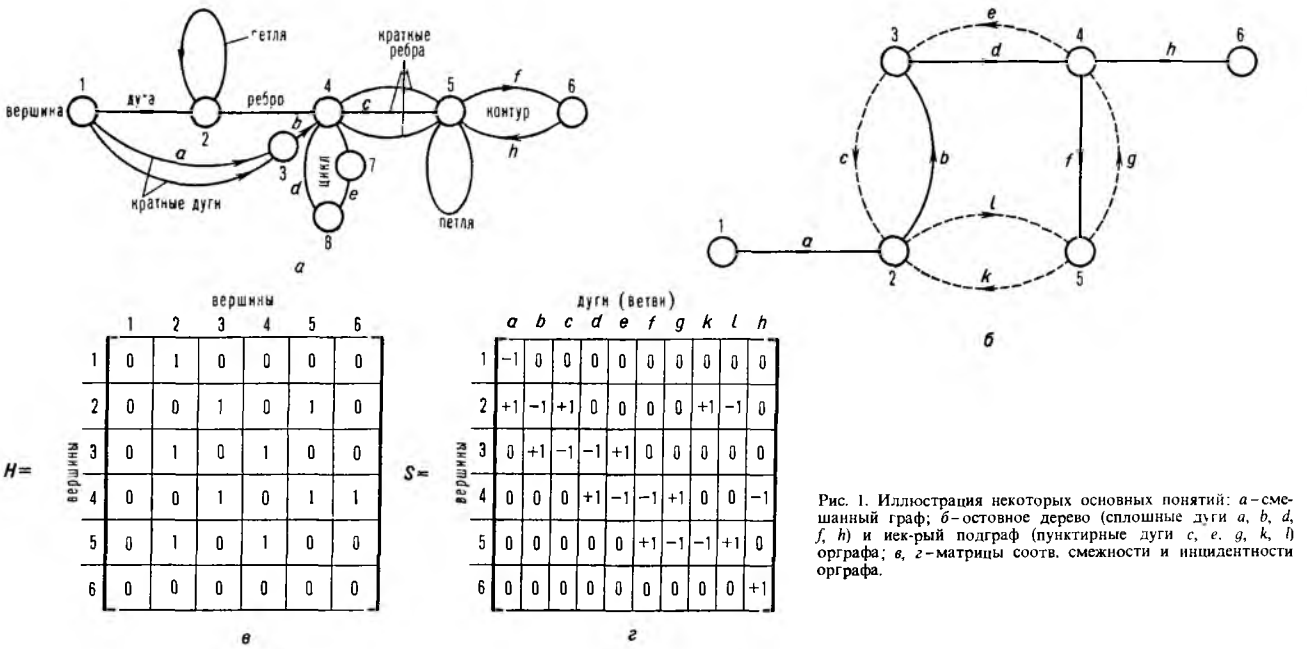


Рис. 1. Иллюстрация некоторых основных понятий: *а* – смешанный граф; *б* – остовное дерево (сплошные дуги *a*, *b*, *d*, *f*, *h*) и иек-рый подграф (пунктирные дуги *c*, *e*, *g*, *k*, *l*) орграфа; *в*, *г* – матрицы соотв. смежности и инцидентности орграфа.

ских графов, к-рые наз. также топологич. моделями, т. е. моделями, учитывающими только характер связи вершин. Дуги (ребра) и вершины этих графов отображают хим. и хим.-техиол. понятия, явления, процессы или объекты и соответственно качеств. и количеств. взаимосвязи либо определенные отношения между ними.

Теоретические задачи. Хим. графы дают возможность прогиозировать хим. превращения, пояснять сущность и систематизировать иек-рые осн. понятия химии: структуру, конфигурацию, конформации, квантовомех. и статистикомех. взаимодействия молекул, изомерию и др. К хим. графам относятся молекулярные, двудольные и сигнальные графы кинетич. ур-ний р-ций.

Молекулярные графы, применяемые в стереохимии и структурной топологии, химии кластеров, полимеров и др., представляют собой неориентированные графы, отображающие строение молекул (рис. 2). Вершины и ребра этих графов отвечают соотв. атомам и хим. связям между ними.

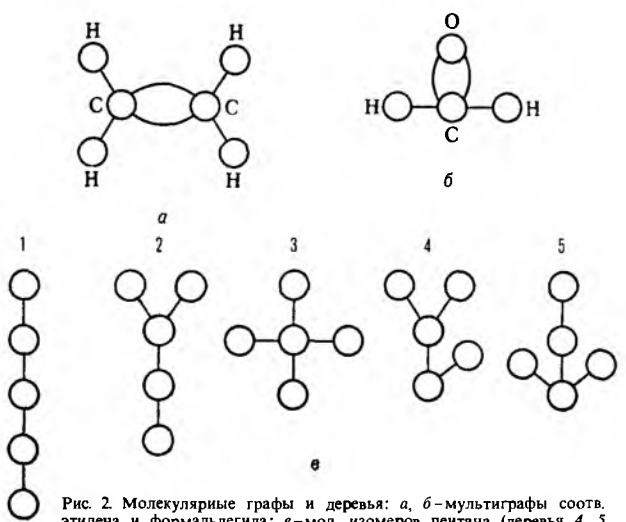


Рис. 2. Молекулярные графы и деревья: *а*, *б* – мультиграфы соотв. этилена и формальдегида; *в* – мол. изомеров пентана (деревья *4*, *5* изоморфны дереву *2*).

В стереохимии орг. в-в ииаб. часто используют мол. деревья – остовные деревья мол. графов, к-рые содержат только все вершины, соответствующие атомам С (рис. 2, *а* и *б*). Составление наборов мол. деревьев и установление их изоморфизма позволяют определять мол. структуры и находить полное число изомеров алкаиов, алкенов и алкинов (рис. 2, *в*).

Мол. графы дают возможность сводить задачи, связаиные с кодированием, иомеиклатурой и структурными особениостями (разветвленность, цикличиость и т. п.) молекул разл. соед., к анализу и сопоставлению чисто мат. признаков и св-в мол. графов и их деревьев, а также соответствующих им матриц. Для выявлеиия количеств. корреляций между строением молекул и физ.-хим. (в т. ч. фармакологическими) св-вами соед. разработано более 20 т. наз. топологич. индексов молекул (Винера, Балабана, Хосойи, Плата, Рандича и др.), к-рые определяют с помощью матриц и числовых характеристик мол. деревьев. Напр., индекс Винера $W = (m^3 + m)/6$, где m – число вершин, отвечающих атомам С, коррелирует с мол. объемами и рефракциями, энтальпиями образования, вязкостью, поверхностным натяжением, хроматографич. константами соед., октановыми числами углеводородов и даже физиол. активностью лек. препаратов.

Важными параметрами мол. графов, используемыми для определения таутомерных форм данного в-ва и их реакционной способности, а также при классификации аминокислот, нуклеиновых к-т, углеводов и др. сложных прир. соединений, являются средняя ($\bar{H}$) и полная (H) информац. емкости. Параметр $\bar{H}$ вычисляется по ф-ле энтропии информации Шеннона: $\bar{H} = -\sum_i^k p_i \log_2 p_i$, где p_i – вероятность принадлежности вершин m графа i-тому виду, или классу эквивалентности, k; $i = \overline{1, k}$. Параметр $H = m\bar{H} = m \log_2 m - \sum_i^k m_i \log_2 m_i$ (см. также *Энтропия*).

Изучение мол. структур типа неорг. кластеров или лент Мёбиуса сводится к установлению изоморфизма соответствующих мол. графов путем их укладки (вложения) в сложные многогранники (напр., полиэдры в случае кластеров) или спец. многомерные пов-сти (напр., римановые). Анализ мол. графов полимеров, вершины к-рых отвечают мономерным звеньям, а ребра – хим. связям между ними,

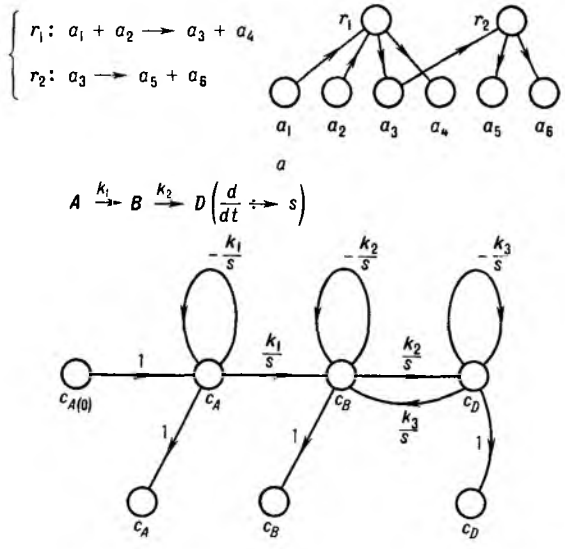


Рис 3 Графы реакций *а* – двудольный, *б* – сигиальный ур-ний кинетики, r_1, r_2 – р-ции, $a_1 - a_6$ – реагенты, k – константы скорости р-ций, s – комплексная переменная преобразования Лапласа

позволяет объяснить, напр, эффекты исключенного объема, приводящие к качеств. изменениям прогнозируемых св-в полимеров.

С применением Г т. и принципов *искусственного интеллекта* разработано программное обеспечение информационно-поисковых систем в химии, а также автоматизиров. систем идентификации мол. структур и рационального планирования органич. синтеза. Для практич. реализации на ЭВМ операций выбора рациональных путей хим. превращений на основе ретросинтетич. (см. *Ретросинтетический анализ*) и синтонного принципов используют многоуровневые разветвленные графы поиска вариантов решений, вершины к-рых соответствуют мол. графам реагентов и продуктов, а дуги изображают превращения в-в.

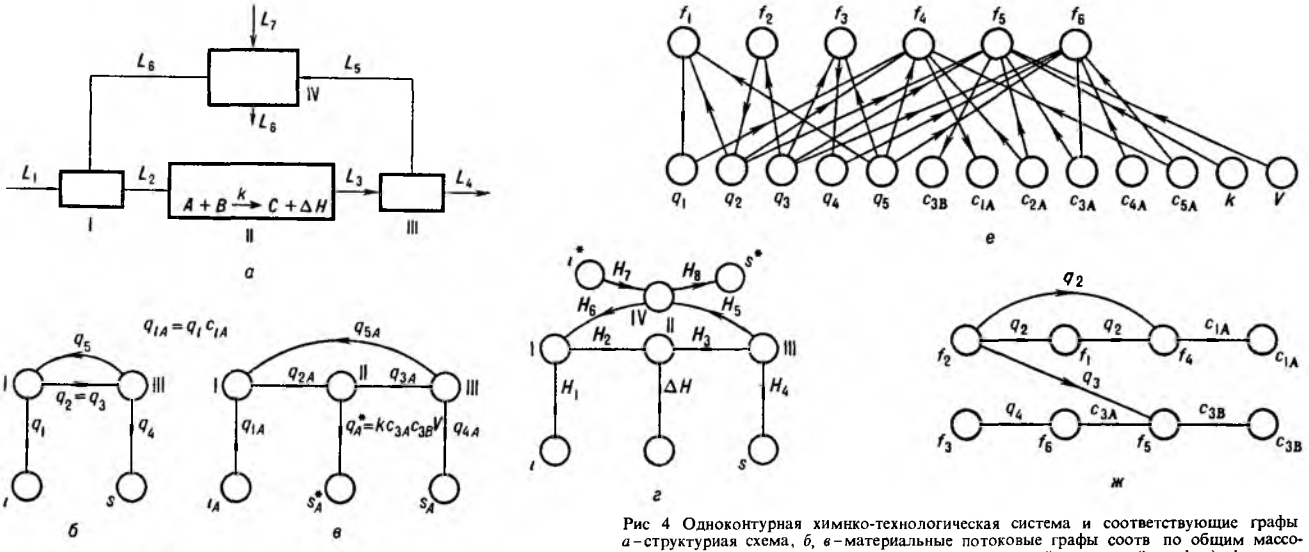
Матричные представления мол. графов разл. соединений эквивалентны (после преобразования соответствующих элементов матриц) матричным методам квантовой химии. Поэтому Г. т. применяют при выполнении сложных квантовохим. расчетов: для определения числа, св-в и энергий мол. орбиталей, напр. в комплексных соед., прогнозирования реакционной способности сопряженных альтернантных и неальтернантных полиенов, выявления ароматич. и антиароматич. св-в в-в и др.

Для изучения в хим. физике возмущений в системах, состоящих из большого числа частиц, используют т. наз. диаграммы Фейнмана – графы, вершины к-рых отвечают элементарным взаимодействиям физ. частиц, ребра – их путям после столкновений. В частности, эти графы позволяют исследовать механизмы колебательных р-ций и определять устойчивость реакционных систем.

Для выбора рациональных путей превращения молекул реагентов при заданном множестве известных взаимод. используют двудольные графы р-ций (вершины соответствуют молекулам и этим р-циям, дуги – взаимод. молекул в р-ции; рис. 3, *а*). Такие графы позволяют разрабатывать диалоговые алгоритмы выбора оптим. путей хим. превращений, для к-рых требуется наим. число промежуточных р-ций, миним. число реагентов из перечня допустимых или достигается наиб. выход продуктов.

Сигнальные графы ур-ний кинетики р-ций отображают системы кинетич. ур-ний, представленных в алгебраическо-операторной форме (рис. 3, *б*). Вершины графов отвечают т. наз. информац. переменным, или сигналам, в виде концентраций реагентов, дуги – взаимосвязям сигналов, причем веса дуг определяются кинетич. константами. Такие графы применяют при изучении механизмов и кинетики сложных каталитнч. р-ций, сложных фазовых равновесий при образовании комплексных соед., а также для расчета параметров аддитивных св-в р-ров.

Прикладные задачи. Для решения многомерных задач анализа и оптимизации химико-технол. систем (ХТС) используют след. химико-технол. графы (рис. 4): потоковые, информационно-потоковые, сигнальные и графы надежности. К потоковым графам, представляющим собой взвешенные орграфы, относятся параметрические, материальные по общим массовым расходам физ. потоков и массовым расходам нек-рых хим. компонентов либо эле-



f_1: $q_1 + q_5 - q_2 = 0$ $\quad f_4$: $q_1 c_{1A} + q_5 c_{5A} - q_2 c_{2A} = 0$

f_2: $q_2 - q_3 = 0$ $\quad f_5$: $q_2 c_{2A} - q_3 c_{3A} - k c_{3A} c_{3B} V = 0$

f_3: $q_3 - q_4 - q_5 = 0$ $\quad д$ $\quad f_6$: $q_3 c_{3A} - q_4 c_{4A} - q_5 c_{5A} = 0$

Рис 4 Одноконтурная химнко-технологическая система и соответствующие графы *а* – структурная схема, *б*, *в* – материальные потоковые графы соотв по общим массовым расходам и расходу компонента A, *г* тепловой потоковый граф, *д* – фрагмент системы ур-ний ($f_1 - f_6$) материального баланса, полученной из анализа графов на рис 4, *б* и *в*, *е* – двудольный информационный орграф, *ж* – информационный граф *I* – смеситель, *II* – реактор, *III* – ректификационная колонна, *IV* – холодильник, $l_1 - l_8$ – технол потоки, q – массовый расход, H – энтальпия потока, i, s и i^*, s^* – соотв реальные и фиктивные источники и стоки материальных и тепловых потоков, c – концентрация реагента, V – объем реактора

ментов, а также тепловые графы. Перечисленные графы соответствуют физ.-хим. превращениям в-в и энергии в данной ХТС.

Параметрич. потоковые графы отображают преобразование параметров (массовых расходов и др.) физ. потоков элементами ХТС; вершины графов отвечают мат. моделям аппаратов, а также источникам и стокам указанных потоков, а дуги – самим потокам, причем веса дуг равны числу параметров соответствующего потока. Параметрич. графы служат для разработки алгоритмов анализа технол. режимов многокоитурных ХТС. Такие алгоритмы устанавливают последовательность расчета систем ур-ний мат. моделей отдельных аппаратов к.-л. системы для определения параметров ее выходных потоков при известных значениях переменных входных потоков.

Материальные потоковые графы отображают изменения расходов в-в в ХТС. Вершины графов отвечают аппаратам, в к-рых трансформируются общие массовые расходы физ. потоков и массовые расходы нек-рых хим. компонентов или элементов, а также источникам и стокам в-в потоков либо данных компонентов; соотв. дуги графов отвечают физ. потокам или физ. и фиктивным (хим. превращения в-в в аппаратах) источникам и стокам к.-л. компонентов, а веса дуг равны массовым расходам обоих типов. Тепловые потоковые графы отображают балансы теплоты в ХТС; вершины графов соответствуют аппаратам, в к-рых изменяются расходы теплоты физ. потоков, и, кроме того, источникам и стокам тепловой энергии системы; дуги отвечают физ. и фиктивным (физ.-хим. превращения энергии в аппаратах) тепловым потокам, а веса дуг равны энтальпиям потоков. Материальные и тепловые графы используют для составления программ автоматизиров. разработки алгоритмов решения систем ур-ний материальных и тепловых балансов сложных ХТС.

Информационно-потоковые графы отображают логико-информац. структуру систем ур-ний мат. моделей ХТС; применяются для составления оптим. алгоритмов расчета этих систем. Двудольный информац. граф (рис. 4, *е*) неориентированный или ориентированный граф, вершины к-рого отвечают соотв. ур-ниям $f_1 - f_6$ и переменным $q_1 - V$, а ветви отображают их взаимосвязь. Информац. граф (рис. 4, *ж*) – орграф, изображающий порядок решения ур-ний; вершины графа отвечают этим ур-ниям, источникам и приемникам информации ХТС, а ветви – информац. переменным.

Сигнальные графы соответствуют линейным системам ур-ний мат. моделей химико-технол. процессов и систем. Вершины графов отвечают сигналам (напр., т-ре), ветви – связям между ними. Такие графы используют для анализа статич. и динамич. режимов многопараметрич. процессов и ХТС, а также показателей ряда их важнейших св-в (устойчивости, чувствительности, управляемости).

Графы надежности применяют для расчета разл. показателей надежности ХТС. Среди многочисленных групп этих графов (напр., параметрич., логико-функциональных) особенно важны т. наз. деревья отказов. Каждое такое дерево – взвешенный орграф, отображающий взаимосвязь множества простых отказов отдельных процессов и аппаратов ХТС, к-рые приводят к множеству вторичных отказов и результирующему отказу системы в целом (см. также *Надежность*).

Для создания комплексов программ автоматизир. синтеза оптим. высоконадежных произ-в (в т. ч. ресурсосберегающих) наряду с принципами искусств. интеллекта применяют ориентированные семантические, или смысловые, графы вариантов решений ХТС. Эти графы, к-рые в частном случае являются деревьями, изображают процедуры генерации множества рациональных альтернативных схем ХТС (напр., 14 возможных при разделении ректификацией пятикомпонентной смеси целевых продуктов) и процедуры упорядоченного выбора среди них схемы, оптимальной по нек-рому критерию эффективности системы (см. *Оптимизация*).

Г. т используют также для разработки алгоритмов оптимизации временных графиков функционирования оборудования многоассортиментных гибких произ-в, алгоритмов оптим. размещения аппаратуры и трассировки трубопроводных систем, алгоритмов оптим управления химико-технол. процессами и произ-вами, при сетевом планировании их работы и т д.

Лит Зыков А А, Теория конечных графов, [в 1], Новосиб, 1969 Яцимирский К Б, Применение теории графов в химии, Киев, 1973 Кафаров В В, Перов В Л, Мешалкин В П, Принципы математического моделирования химико-технологических систем, М, 1974, Кристофидес Н *Теория графов Алгоритмический подход*, пер с англ, М, 1978, Кафаров В В Перов В Л, Мешалкин В П, Математические осиовы автоматизированного проектирования химических производств, М, 1979, Химические приложения топологии и теории графов, под ред Р Кинга, пер с англ, М, 1987 Chemical Applications of Graph Theory, Balaban A T (Ed), N Y – L, 1976

В В Кафаров В П Мешалкин

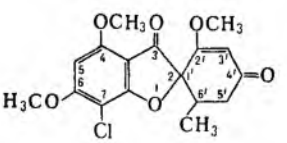
ГРЕМУ́ЧАЯ РТУТЬ (фульминат ртути) $Hg(CNO)_2$, мол. м. 284,74; бесцв. или серые кристаллы; плотн. монокристаллов 4,42 г/см^3; плохо раств. в воде (0,01% по массе при 15.5 С), лучше – в этаноле, пиридине, моноэтаноламине и водных р-рах KCN и NH_3. Легко взрывается при ударе, трении, действии пламени, конц. H_2SO_4. Энтальпия взрыва – 1,79 кДж/кг; т. всп. 179–180 °С. Горение спрессованной под небольшим давлением Г. р. легко переходит в детонацию; скорость 5,4 км/с (при плотн. 4,17 г/см^3). Г. р., спрессованная под высоким давлением, теряет св-ва инициирующего ВВ. При увлажнении чувствительность Г. р. к тепловому и мех. воздействию снижается, поэтому ее хранят под слоем воды. В присут. влаги Г. р. энергично реагирует с Al, медленнее – с Cu, поэтому в изделиях не допускают ее контакта с Al.

Получают Г. р. взаимод. этанола с р-ром $Hg(NO_3)_2$ в HNO_3. Применяют ее как инициирующее ВВ для снаряжения капсюлей-воспламенителей, капсюлей-детонаторов. Транспортируют только в изделиях.

Н А Орлова

ГРЕМУЧИЙ СТУ́ДЕНЬ, см. *Динамиты.*

ГРИЗЕОФУЛЬВИ́Н (7-хлор-2′,4,6-триметокси-6′-метил-2′-гризен-3,4′-дион; грицин), бесцв. кристаллы горьковатого вкуса; т. пл. 222 °С, $[\alpha]^{19}_{546}$ + 417°, $[\alpha]^{19}_{579}$ + 354°; плохо раств. в воде, этаноле, ацетоне, бутилацетате, хорошо – в ДМФА и метиленхлориде. Продуцируется Penicillium griseofulvum и др. плесневыми грибами. При биосинтезе накапливается в мицелии и ферментативном р-ре, откуда выделяется экстракцией орг. р-рителем, напр CH_2Cl_2; экстракт упаривают, остаток экстрагируют горячим бензолом и затем перекристаллизовывают из этанола. Сухой Г. устойчив; в р-рах при pH 3–9 длительно сохраняет свою активность. В УФ-спектре Г. имеются характерные максимумы поглощения при 236, 252, 291 и 324 нм (соответствующие $\lg \varepsilon_\lambda$ 4,33, 4,10, 4,34, 3,42). Количественно Г. определяют поляриметрически, спектрофотометрически, люминесцентным и биол. методами. Г. и продукты его биол. трансформации в плазме крови и моче определяют методами высокоэффективной жидкостной и тонкослойной хроматографии.



Г.– противогрибковое ср-во для растений и человека. Фунгистатич. концентрация Г., т.е. миним концентрация, при к-рой подавляется рост грибов, колеблется от 0,2 до 0,5 мкг/мл; для мышей $ЛД_{50}$ составляет (мг/кг): 280 (внутривенно), 1150 (внутрибрюшинно), 12000 (подкожно), 50000 (перорально).

Лит Химия антибиотиков, 3 изд т 1, М, 1961 с 487–96, Навашин С М, Фомина И П Рациональная антибиотикотерапия, 4 изд, М, 1982, с 294 97

С Е Есипов

ГРИНЬЯ́РА РЕА́КЦИЯ, синтез орг. соединений с применением магнийорг. галогенидов RMgHal (реактивов Гриньяра). Последние обычно получают по р-ции: RHal + Mg → → RMgHal. При этом р-р RHal в диэтиловом эфире медленно при перемешивании прибавляют к суспензии Mg

в этом же р-рителе. Во мн. случаях (особенно при работе с ArHal) магний активируют, для чего в реакц. смесь добавляют I_2, $BrCH_2CH_2Br$ или C_2H_5Br. Для синтеза RMgHal из $CH_2{=}CHHal$ и ArCl вместо диэтилового эфира применяют ТГФ или др. циклич. эфиры, а также эфиры ди- и триэтиленгликоля. Из соед., содержащих подвижный атом H (ацетилены, пиррол, индол и др.), реактив Гриньяра получают обменной р-цией, напр.:

$$HC{\equiv}CH + RMgHal \rightarrow HC{\equiv}CMgHal$$

$$HC{\equiv}CMgHal + RMgHal \rightarrow HalMgC{\equiv}CMgHal$$

Активность RHal уменьшается в ряду: RI > RBr > RCl.

При получении реактива Гриньяра на практике применяют RBr, т. к. RCl мало реакционноспособен, а р-ции с RI сопровождаются побочными процессами в большей степени, чем с бромидами. В случае вторичных и особенно третичных RI наблюдается отщепление HI с образованием олефина. Другая побочная р-ция, к-рая часто сопровождает синтез алкилмагнийгалогенидов,–образование углеводородов (р-ция Вюрца–Гриньяра): $R'Hal + RMgHal \rightarrow R{-}R' + MgHal_2$. В присут. каталитич. кол-в солей переходных металлов образуется обычно R—R (р-ция Хараша).

Магнийорг. галогениды чрезвычайно реакционноспособны. Наиб. широко их применяют в р-циях с соед., содержащими поляризованную кратную связь (напр., C=O, C≡N, C=S).

При взаимод. RMgHal с формальдегидом, оксидом этилена или этиленхлоргидрином образуются первичные спирты, из др. альдегидов и формиатов (эфиров)–вторичные, из кетонов, ангидридов, хлорангидридов и сложных эфиров–третичные, напр.:

$$H_2C{-}CH_2 + RMgHal \rightarrow RCH_2CH_2OH$$
$$\quad\ \ \diagdown\!\diagup\ \ O$$

$$R'R''CO + RMgHal \rightarrow RR'R''COH$$

$$R'C(O)X + RMgHal \rightarrow RRR'COH \ (X{=}Hal,\ OR'',\ OCOR'')$$

Р-цию RMgHal с ангидридами и хлорангидридами в спец. условиях используют для синтеза кетонов, напр.:

$$(R'CO)_2O + RMgHal \xrightarrow{-70\,^\circ C} R'C(O)R$$

$$R'C(O)Cl + RMgHal \xrightarrow{CdCl_2,\ C_2H_5OC_2H_5} R'C(O)R$$
$$R'C(O)Cl + RMgHal \xrightarrow{ТГФ,\ -78\,^\circ C} R'C(O)R$$

Наиб. широко для синтеза кетонов применяют амиды к-т и нитрилы:

$$R'C(O)NR_2 + RMgHal \rightarrow R'C(O)R$$

$$R'C{\equiv}N + RMgHal \rightarrow R'C({=}NMgHal)R \rightarrow R'C(O)R$$

Кетоны образуются также в Г. р. с применением ортоугольных эфиров:

$$C(OR')_4 + RMgHal \rightarrow RRC(OR')_2 \rightarrow RC(O)R$$

Удобный метод синтеза альдегидов–р-ции с использованием ортомуравьиного эфира; вместо него применяют также формиаты (эфиры и соли) и формамиды (обычно N-метилформанилид):

$$HCOOR' \text{ — } HC(OR')_3 \text{ — } HC(O)NR'R'' \xrightarrow{RMgHal} RCHO$$

Взаимод. RMgHal с CO_2 синтезируют карбоновые к-ты, с диалкилкарбонатами и ортоугольным эфиром–эфиры и ортоэфиры карбоновых к-т.

Во мн. случаях Г. р. с карбонильными соед. протекают с количеств. выходом. Затруднения возникают при синтезе в-в с разветвленными радикалами. Наиб. распространенные побочные р-ции–енолизация и восстановление, напр.:

$$R'C(O)CH_2R'' + RMgHal \rightarrow RH + R'C(OMgHal){=}CHR''$$

$$\rangle C{=}O + HalMg{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}H \rightarrow \rangle \underset{\underset{H}{|}}{C}OMgHal + \rangle C{=}C\langle$$

Первая р-ция может происходить, если в карбонильном соед. имеется хотя бы один α-атом H, вторая–когда у R в реактиве Гриньяра имеется атом H в β-положении. Образующийся алкоголят, подобно алкоголятам Al (см. *Меервейна–Понндорфа–Верлея реакция*), может реагировать как восстановитель, напр.:

$$RRCH(OMgHal) + R'CHO \rightarrow R_2CO + R'CH_2OH$$

Следствием енолизации м. б. конденсация, подобная альдольно-кротоновой или Клайзена, напр.:

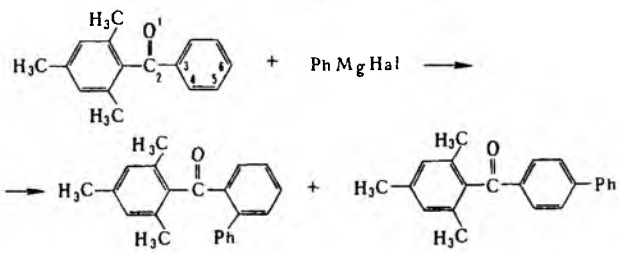
$$\rangle CHC(O)OR' + \rangle C{=}CR''O^- \rightarrow \rangle CH\overset{\overset{O^-}{|}}{\underset{\underset{OR'}{|}}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}C(O)R'' \rightarrow$$

$$\rightarrow \rangle CHC(O)\overset{|}{\underset{|}{C}}C(O)R''$$

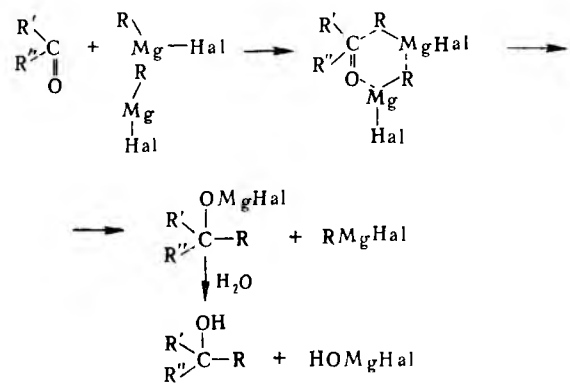
Р-ции с ароматич. кетонами часто сопровождаются образованием пинаконов. В р-циях с α,β-непредельными карбонильными соед. возможно как 1,2-, так и 1,4-присоединение, а с ароматич. производными–и 1,6-присоединение:

$$\rangle C{=}\overset{OR'}{\overset{|}{C}}{-}\overset{|}{C}{=}O + RMgHal \rightarrow {-}\overset{R}{\overset{|}{C}}{-}\overset{|}{C}{=}\overset{OR'}{\overset{|}{C}}OMgHal \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow \left[{-}\overset{R}{\overset{|}{C}}{-}\overset{|}{C}{=}\overset{OR'}{\overset{|}{C}}OH\right] \rightarrow {-}\underset{\underset{R}{|}}{C}{-}CH{-}\underset{\underset{OR'}{|}}{C}{=}O$$



Наиб. вероятный механизм р-ции с карбонильными соед.–гетеролитический. Предполагается, что переходное состояние представляет собой квазишестичленный цикл:



Г. р. нашла широкое применение для синтеза элементоорг. соед., напр.:

$$RMgBr + HgBr_2 \rightarrow RHgBr + MgBr_2$$
$$RMgCl + AsCl_3 \rightarrow R_3As + MgCl_2$$

Взаимод. RMgHal с O_2 получают пероксиды и спирты, с Hal_2 – алкилгалогениды, с S – сульфиды и тиолы, с H_2O – углеводороды.

Г. р. – один из наиб. универсальных методов синтеза орг. в-в. Реактивы Гриньяра используют также в аналит. химии, напр. для анализа в-в с подвижным атомом Н (см. *Церевитинова метод*). Синтез орг. соед. с использованием алкеинил- и алкинилмагнийгалогенидов наз. соотв. р-цией Нормана и р-цией Иоцича.

Реактив Гриньяра впервые применил Ф. Барбье в 1899. В. Гриньяр в 1900 усовершенствовал метод, разделив р-цию на две самостоят. стадии: получение RMgHal и его взаимод. с др. реагентом.

Лит. Иоффе С. Т., Несмеянов А. Н., в кн. Методы элементоорганической химии. Магний, Бериллий, Кальций, Стронций, Барий, под общ. ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова, М., 1963, гл. 1, 2 и 4; Реакции металлоорганических соединений как редокс-процессы, М., 1981; Kharasch M., Reinmuth O., Grignard reactions of nonmetallic substances, N. Y., 1954. *Г. А. Артамкина*

ГРО́ТГУСА – ДРЕ́ЙПЕРА ЗАКО́Н, см. *Фотохимия.*

ГРОХОЧЕ́НИЕ, разделение сыпучих материалов на фракции по размеру или крупности частиц (кусков) просеиванием на грохотах (ситах). Г. – распространенный технол. процесс в хим. пром-сти, применяемый в сочетании с дроблением (см. *Измельчение*), а также как самостоят. операция (см. *Сепарация воздушная*). Работа грохота в замкнутом цикле с дробилкой или мельницей обеспечивает повышение их производительности, снижение энергозатрат и получение продукта необходимого кач-ва.

Разделение материала происходит при его движении относительно рабочей пов-сти грохота (колосниковые решетки, перфорированные металлич. листы-решета, сетки). При этом материал расслаивается – мелкие фракции постепенно проходят сквозь крупные и проваливаются через калибров. отверстия определенных размеров в рабочей пов-сти, более крупные частицы остаются на рабочей пов-сти и удаляются с нее (т. наз. надрешетный продукт – обозначается цифрой, указывающей размер отверстия со знаком «плюс», напр. + 50 мм); продукт, прошедший через отверстия, наз. подрешетным и обозначается цифрой со знаком «минус». Для уменьшения износа рабочей пов-сти Г. проводят чаще всего через набор сит с последовательно уменьшающимися отверстиями. По размеру частиц продукта различают крупное (300–100 мм), среднее (100–25 мм), мелкое (25–5 мм) и тонкое (5–0,5 мм) Г.

Осн. характеристики Г.: т. наз. граница разделения фракций, определяемая размером отверстий в ситах; остатки материала на ситах (см. *Ситовой анализ*) после Г.; производительность грохота по исходному материалу и готовому продукту; эффективность – отношение массы подрешетного продукта к массе фракции той же крупности в исходном материале. Показатель кач-ва Г. – т. наз. засоренность З, характеризующая содержание (%) в продукте посторонних фракций

$$З = [(A_0 - A_0'/A_0] \cdot 100,$$

где A_0 и A_0' – массы пробы соотв. до и после отсева посторонних фракций.

Г. может быть сухим (т. е. происходить в среде воздуха или инертного газа) либо мокрым (материал подается на грохот вместе с водой или др. жидкостью). Наиб. распространено сухое Г., поскольку в большинстве процессов используется обезвоженный продукт. Однако для материалов с повыш. влажностью или содержащих комкующие примеси значительно эффективнее, если это допускается технол. режимом и экономически целесообразно, мокрое Г., к-рое позволяет одновременно промывать материал и предотвращать пылевыделение.

Различают след. виды грохотов: неподвижные (напр., колосниковые); с движением отдельных элементов рабочей пов-сти (напр., с эластичным ситом); подвижные с колебательным (напр., вибрационные, или инерционные), вращательным (напр., барабанные) или волнообразным (напр., спец. инерционные) движением рабочей пов-сти; с перемещением материала в струе пульпы. По форме рабочей пов-сти грохоты подразделяют на плоские, дуговые, барабанные, многогранные призматические (напр., т. наз. бураты), по расположению – на горизонтальные и наклонные, по числу сит – на одно-, двух- и многоситовые. Преим. применение имеют грохоты с колебательным движением: инерционные со своб. колебаниями – вибрационные, резонансные (частота возмущающих колебаний кратна частоте собственных колебаний системы), самобалансные (см. ниже); гирационные (эксцентриковые) с вынужденными колебаниями короба, сообщаемыми ему через жесткую кинематич. связь. Резонансные грохоты сложны по конструкции, гирационные вызывают сильную вибрацию опор, к-рая передается перекрытиям зданий; поэтому указанные типы грохотов постепенно вытесняются более совершенными.

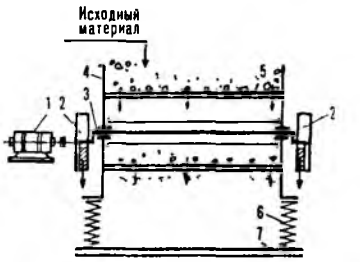


Рис. 1. Наклонный инерц. грохот с мех. вибратором: *1* – электродвигатель, *2* – шкивы с дебалансами, *3* – вал с подшипниками, *4* – короб, *5* – рабочая пов-сть (напр., решето), *6* – упругая опора, *7* – опорная плита.

В хим. технологии, напр. в произ-вах минер. удобрений и хим. ср-в защиты растений, особенно широко используют высокопроизводительные инерц. грохоты с мех. вибратором, или виброгрохоты (рис. 1). Они просты по конструкции, обеспечивают четкое разделение материалов (в т. ч. склоиных к налипанию), удобны в эксплуатации. Корпус грохота в виде горизонтального или наклонного (угол наклона обычно 3–15°) прямоугольного короба с ситом опирается на плиту через упругие связи (напр., металлич. пружины или пневматич. шины). Вибратор – вал со шкивами, несущими дебалансы (инерц. неуравновешенные грузы), к-рый установлен в подшипниках и приводится в движение через соединительную муфту непосредственно от электродвигателя или через мех. передачу. При вращении дебалансного вала возникают центробежные силы инерции, сообщающие коробу с ситом колебания (напр., с частотой 600 мин$^{-1}$ и амплитудой 5 мм). Достоинства виброгрохотов: при высокой частоте колебаний сит отверстия их почти не забиваются материалом; высокая производительность и точность Г.; пригодность для Г. разнообразных материалов (в т. ч. влажных и глинистых); компактность, легкость регулирования и смены сит; меньший расход энергии, чем для грохотов др. типов.

Возбудителями колебаний могут служить также электромагниты, через обмотки к-рых пропускают перем. ток. Однако из-за огранич. площади рабочей пов-сти электровиброгрохоты значительно менее распространены. Осн. типы мех. грохотов – наклонные с колебаниями короба по круговой или эллиптич. траектории. Серийно выпускаются легкие, средние и тяжелые виброгрохоты для материалов с насыпной плотностью, меньшей или равной соотв. 1,2; 1,6; 2,5 т/м^3.

Создана и все шире применяется более совершенная разновидность инерц. грохотов. В них возвратно-поступательные колебания короба (при к-рых Г. наиб. эффективно) генерируются двумя дебалансными валами, вращающимися в противоположные стороны. Для обеспечения нормальной работы грохота частоты вращения валов должны быть одинаковы и синхронизированы по фазе. Это достигается с помощью мех. устройства, включающего, напр., шестерни или зубчатые ремни. Однако из-за наличия мех. передачи неизбежны износ движущихся частей и шум при работе

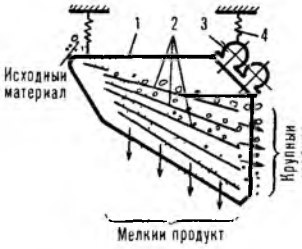


Рис 2 Многоситовый самосинхроинизирующийся грохот *1*–короб, *2*–сита, *3*–вибровозбудитель, *4*–упругая опора

грохота. Указанные недостатки устранены в грохотах, действие к-рых основано на открытом в СССР т. наз. эффекте самосинхронизации вращения обоих кинематических, не связанных между собой дебалансных валов, закрепленных в бортовых стенках короба, к-рый вибрирует под заданным углом к рабочей пов-сти грохота. Применяют одно-, двух- и многоситовые грохоты. Пример–многоситовый грохот (рис. 2) со значительно бо́льшими углами наклона рабочей пов-сти, чем в др. конструкциях; имеет высокую производительность, компактен, благодаря электроподогреву рабочей пов-сти до 50 °С м. б. использован для Г. влажных материалов. Самосинхронизирующиеся грохоты получают все большее распространение, поскольку позволяют обеспечить лучшие условия труда, резкое снижение объема ремонтных работ и простоев оборудования.

Увеличение угла наклона рабочей пов-сти (до 25–34° и более), а также частот колебаний грохотов (в ряде случаев центробежное ускорение в 7 раз превышает ускорение своб. падения), реализуемое в новых конструкциях грохотов, особенно актуально для мелкого и тонкого Г., поскольку приводит к повышению его эффективности.

В нек-рых конструкциях наклонных инерц. грохотов, в отличие от традиционных, по длине рабочей пов-сти создается неоднородное вибрац. поле. Это облегчает отделение мелочи в зоне загрузки и просев в зоне выгрузки грохота. При разделении влажных и склонных к налипанию материалов наряду с подогревом рабочей пов-сти грохота сообщают волнообразное движение, что вызывает в ней циклич. упругие деформации и способствует лучшей очистке от остатков материала. С целью снижения износа и забиваемости сит используют инерц. грохоты с эластичной деформируемой рабочей пов-стью из полимерных материалов, напр. с резиновым ситом, выполненным из продольных нитей (диам. 3–6 мм при зазоре между ними до 8 мм), опирающихся на поперечные гребенчатые планки. Одновременно с развитием инерц. наклонных грохотов возрастает применение горизонтальных. Последние подвергаются мех. колебаниям по эллиптич. траектории и отличаются большой скоростью перемещения материала по рабочей пов-сти и соотв. высокой производительностью.

Лит Андреев С Е, Перов В А, Зверевич В В, Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых, 3 изд, М, 1980, Справочник по обогащению руд Подготовительные процессы, 2 изд, М, 1982

М Л Моргулис

ГРУНТО́ВКИ (грунты), материалы, образующие ниж. слои лакокрасочного покрытия и обеспечивающие прочное сцепление его верх. слоев с окрашиваемой пов-стью. Служат, кроме того, для защиты металлов от коррозии, заполнения пор на пов-сти древесины, «выявления» ее текстуры и др. Основа Г.–синтетич. и прир. пленкообразователи (алкидные, полиэфирные, эпоксидные смолы, поливинилацетали, эфиры целлюлозы, растит. масла), часто используемые в виде р-ров (лаков) или дисперсий. Многие Г. содержат пигменты, а иногда и наполнители; такие Г. готовят теми же методами, что и *краски*

В состав грунтовок по металлам входят антикоррозионные пигменты. По механизму защитного действия эти Г. подразделяют на изолирующие, пассивирующие, фосфатирующие, протекторные и преобразующие.

Изолирующие Г содержат обычно смеси железооксидных пигментов со свинцовым кроном и тальком, в тех случаях, когда в пленкообразователе присутствует растит. масло, в Г. вводят также цинковые белила. Последние образуют с жирными к-тами нерастворимые в воде мыла, что затрудняет проникновение воды сквозь слой Г. и повышает pH среды, благодаря чему снижается скорость коррозии металла. Изолирующие Г. наносят гл. обр. на черные металлы; толщина 10–25 мкм. О водоразбавляемых изолирующих Г. см. *Водоразбавляемые лакокрасочные материалы.*

Пассивирующие Г. пигментируют цинковым или стронциевым кроном, иногда с добавками цинковых белил. Влага, проникающая сквозь такие Г., выщелачивает ионы CrO_4^{2-}, к-рые пассивируют пов-сть металла, препятствуя т. обр. его коррозии (см. *Пассивность металлов*). Пассивирующие Г. дороже, чем изолирующие; наносят их слоем толщиной 10–25 мкм на алюминиевые и магниевые сплавы.

Фосфатирующие Г. могут быть одно- или двухупаковочными. Последние состоят из пассивирующей основы (поливинилбутиральный лак, пигментированный цинковым кроном) и кислотного разбавителя (р-р H_3PO_4 в этаноле), к-рые смешивают перед нанесением Г. Пигменты одноупаковочных Г.–свинцовый крон или $CrPO_4 \cdot 3H_2O$. Фосфатирующие Г., нанесенные распылением, образуют при комнатной т-ре пленку толщиной 8–10 мкм в течение 15–30 мин. Хим. взаимод. Г. с пов-стью обусловливает хорошую адгезию пленки как к черным, так и к цветным металлам. Применение фосфатирующих Г. устраняет необходимость предварит. фосфатирования пов-сти с ее последующей промывкой и горячей сушкой. По защитным св-вам эти Г. уступают пассивирующим, поэтому поверх фосфатирующей Г. часто наносят слой пассивирующей.

Протекторные Г., к-рые пигментируют большими кол-вами цинковой пыли (80–95% от массы сухого пленкообразователя), обладают, подобно металлич. цинковым покрытиям, антикоррозионным действием по отношению к цветным металлам. Наносят эти Г. кистью и сушат на воздухе; толщина 50–70 мкм. Они наиб. эффективны для защиты от коррозии стальных подводных частей морских судов и сооружений.

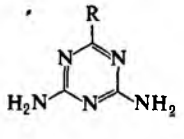
Преобразующие Г. (преобразователи ржавчины) содержат, напр., H_3PO_4 и $K_3[Fe(CN)_6]$ или $K_4[Fe(CN)_6]$ $3H_2O$, превращающие продукты коррозии в нерастворимые соединения. Такие Г. применяют обычно при подготовке к окраске крупногабаритных конструкций (мостов, опор линий электропередачи, наружных пов-стей трубопроводов и др.), т. е. в тех случаях, когда очистка пов-сти мех обработкой практически невозможна или экономически нецелесообразна. Преобразующие Г. наносят одним-двумя слоями распылением или кистью. Подробно о методах нанесения см. *Лакокрасочные покрытия.*

Грунтовки по дереву должны заполнять поры на пов-сти древесины, не втягиваясь в них при высыхании слоя Г. («не проседая»), и легко шлифоваться. Для четкого выявления текстуры древесины применяют Г. под прозрачные покрытия, напр. конц. р-ры или водные эмульсии пленкообразователей, не содержащие пигментов и наполнителей. В кач-ве Г. под укрывистые (непрозрачные) покрытия по дереву м. б. использованы изолирующие Г. по металлу, не требующие горячей сушки. Для грунтования древесины крупнопористых пород используют т. наз. порозаполнители (напр., конц. суспензию высокодисперсного стеклянного порошка в р-ре смеси льняного масла с глицериновым эфиром канифоли в высококипящем р-рителе), к-рые втирают тампоном.

Грунтовки по тканям наносят на полотна, применяемые для обтяжки деревянных каркасов в произ-ве планеров с целью натяжения ткани на каркасе, повышения ее прочности и придания ей воздухонепроницаемости В кач-ве Г. используют нитролак на основе высоковязкого коллоксилина, к-рый наносят кистью в 4–5 слоев. Грунтование холста для масляной живописи, напр масляно-клеевой Г, пигментированной цинковыми или свинцовыми белилами, способствует натяжению холста на подрамнике и обеспечивает хорошее отражение света покрытием.

Лит.: Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И., Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия, М., 1980; Яковлев А. Д., Химия и технология лакокрасочных покрытий, Л., 1981; Лившиц М. Л., Пшиялковский Б. И., Лакокрасочные материалы, М., 1982. *М. М. Гольдберг.*

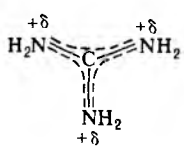
ГУАНАМИ́НО-ФОРМАЛЬДЕГИ́ДНЫЕ СМО́ЛЫ, олигомерные продукты поликонденсации гуанаминов с формальдегидом. **В** синтезе Г.-ф. с. наиб. широко применяют ацетогуанамин (см. ф-лу, $R = CH_3$; т. пл. 263–266 °С; раств. в горячей воде и этаноле) и бензогуанамин ($R = C_6H_5$; т. пл. 224–228 °С; раств. в этаноле, метилцеллозольве, плохо – в воде). Получают эти мономеры взаимод. $HN{=}C(NH_2)NHCN$ соотв. с CH_3CN или C_6H_5CN.



Г.-ф. с. синтезируют аналогично *меламино-формальдегидным смолам.* Осн. отличия Г.-ф. с. от других амино-альдегидных смол: 1) меньшие скорости образования и отверждения; 2) бо́льшая стабильность р-ров даже в присут. кислых агентов (напр., при действии 10%-ной соляной к-ты ацетогуанамино-формальдегидная смола сохраняет жизнеспособность в течение 7 сут, меламино-формальдегидная – в течение неск. часов); 3) более высокие эластичность, ударная вязкость, устойчивость к растрескиванию и водостойкость отвержденных продуктов, а также их незначит. усадка. Обычно Г.-ф. с. модифицируют меламином или мочевиной, вводя их в поликонденсацию вместо части гуанамина. При этом получают композиции, к-рые по сравнению с композициями на основе меламино-формальд. смол обладают лучшей текучестью при переработке и меньшей усадкой.

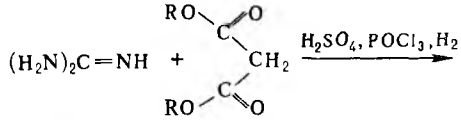
Г.-ф. с. используют как связующие аминопластов, компоненты пропиточных составов в произ-ве декоративных слоистых пластиков (напр., *декоративных бумажно-слоистых композитов*), а также в составе текстильно-вспомогат. в-в с целью придания тканям несминаемости и гидрофобности.

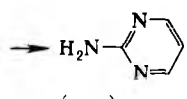
ГУАНИ́ДИН $(H_2N)_2C{=}NH$, бесцв. расплывающиеся на воздухе кристаллы; т. пл. 50 °С; $\Delta H^0_{обр}$ – 56,01 кДж/моль. Г. – однокислотное основание, сравнимое по силе (pK_a 13,5) с NaOH и KOH. При протонировании (ΔH 75,3 кДж/моль) дает катион гуанидиния, в к-ром положит. заряд равномерно распределен между тремя атомами азота:

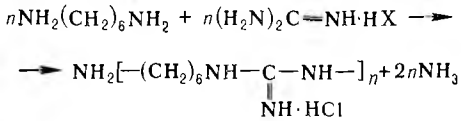


Длина связи C—N в катионе 0,132 нм.

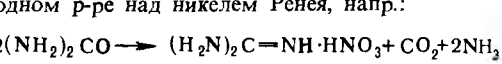
Г. в воде гидролизуется до мочевины (50% за 20 сут при 29 °С). С к-тами образует соли, устойчивые к гидролизу (см. табл.). Легко алкилируется; ацилируется эфирами к-т в присут. щелочей (см. *Шоттена – Баумана реакция*); нитруется обработкой азотнокислого Г. серной к-той. Конденсация Г. с бифункциональными соед. (диэфирами, дикетонами, диаминами и др.) приводит к гетероциклич. соед. (пиримидинам, пиперазинам, триазинам и др.) или полимерам, напр.:

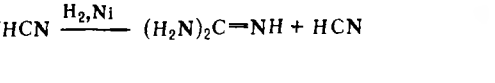




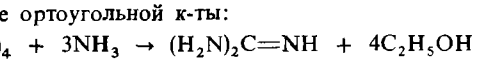


В пром-сти Г. и его соли получают сплавлением соответствующих солей аммония с мочевиной или цианогуанидином (дициандиамидом), а также гидрогенолизом цианогуанидина в водном р-ре над никелем Ренея, напр.:





Г. извлекают с помощью ионитов из отходов произ-ва мочевины. Кроме того, его можно получать термолизом роданида аммония или тиомочевины и действием аммиака на производные ортоугольной к-ты:



Карбонат Г. извлекают из отходов произ-ва меламина (синтез из мочевины). Перхлорат, сульфат, фосфат, а также соли высших жирных к-т (неметаллич. мыла) получают действием соответствующих к-т на карбонат Г. Силикат синтезируют взаимод. аморфного SiO_2 с Г. в водном р-ре. Спиртовой р-р Г. получают обработкой спиртовых р-ров гидрохлорида алкоголятом Na или KOH; водный р-р – взаимод. сульфата Г. и $Ba(OH)_2$ или $Ca(OH)_2$.

Количеств. определение Г., его солей и производных проводят гравиметрически (пикрат), спектрофотометрически (по р-ции с 2,4-динитробензойной к-той) или флуориметрически (с бензоином).

Нитрогуанидин, нитрат и перхлорат Г. – ВВ и ракетные топлива. Карбонат – добавка к смазочным маслам, буровым р-рам и ПАВ для повышения их эффективности. Фосфат используют для огнезащитной пропитки текстильных материалов. Хромат – ингибитор коррозии. Стеарат и олеат – эмульгаторы масляно-водных дисперсий. Силикат – связующее тугоплавкой керамики. Продукты поликонденсации Г. с формалином или гексаметилендиамином – сильноосновные ионообменные смолы.

Г. – структурный фрагмент нуклеиновых к-т, яичного аргинина, стрептомицина, фолиевой к-ты; входит в состав гуано.

Производные Г. обладают бактерицидной и фунгицидной активностью: водные и спиртовые р-ры Г. с длинноцепными радикалами, напр. децилгуанидин (додин), дека- и додекаметиленгуанидины (синтелины), полигексаметиленгуанидин (метацид) – антисептич. ср-ва и фунгициды, используемые при хранении архивных материалов (бумага, кино- и фотопленка).

Г. токсичен, конц. р-ры при попадании на кожу вызывают щелочной ожог. Характер действия на организм такой же, как у *гистамина.*

СВОЙСТВА СОЛЕЙ ГУАНИДИНА

Соединение	Т. пл., °С	d_4^{20}	Р-римость, г в 100 г				pH водного 4%-ного р-ра
			воды		спирта		
			20°С	90°С	30°С	70°С	
$(H_2N)_2C{=}NH \times HCl$	178	1,34	215	450	30	57	6,4
$(H_2N)_2C{=}NH \times HNO_3$	215	1,44	15	148	1,4	8,6	5,7*
$(H_2N)_2C{=}NH \times {}^1/_2H_2CO_3$	197 (с разл.)	1,52	45	60**	—	—	11,2

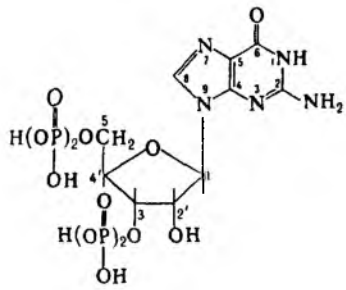
* Для 1%-ного р-ра. ** При 50°С.

Лит.: Ullmanns Encyklopädie, 4 Aufl., Bd 12, Weinheim, 1976, S. 411; Kirk – Othmer Encyclopedia, 3 ed., v. 2, N. Y., 1978, p. 391. *П. А. Гембицкий.*

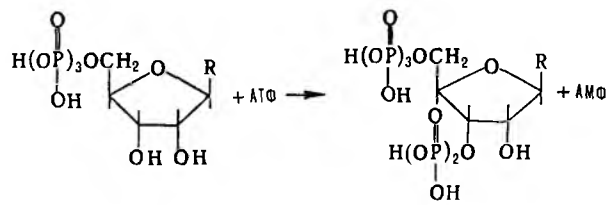
ГУАНИ́Н, см. *Пуриновые основания.*

ГУАНОЗИ́Н, см. *Нуклеозиды.*

ГУАНОЗИНТЕТРАФОСФА́Т (гуанозин-5′-дифосфат-3′-дифосфат), внутриклеточный регулятор метаболизма бактерий.



В норме концентрация Г в клетке составляет 0,05–0,2 мМ При уменьшении внутриклеточного фонда аминокислот и (или) неполном аминоацилировании транспортной РНК (тРНК) концентрация возрастает до 1–2 мМ Это происходит в результате инициирования свободными тРНК синтеза предшественника Г – гуанозин-5′-трифосфат-3′-дифосфата (гуанозинпентафосфата), к-рый образуется при переносе остатка пирофосфорной к-ты от АТФ в положение 3 гуанозинтрифосфата



где R – остаток гуанозина, АТФ и АМФ – соотв аденозинтри- и аденозинмонофосфат Г образуется путем отщепления остатка фосфорной кислоты из положения 5 гуанозинпентафосфата, период полураспада к-рого составляет 20 с

Содержание Г в клетке регулируется как скоростью его синтеза, так и скоростью распада с образованием гуанозин-5′-дифосфата и пирофосфорной кислоты При дефиците в клетке аминокислот период полураспада Г составляет 30 с Если клетки лишены источника углерода, активность фермента, катализирующего расщепление Г, понижается и период полураспада возрастает в 10 раз

Накопление Г в клетках бактерий характеризует их «стрессовое» состояние, вызванное ухудшением условий роста, и инициирует перестройку метаболизма бактерий, необходимую для адаптации клеток к дефициту аминокислот и др источников питания При этом подавляется синтез рибосомных и тРНК, транскрипция генов, кодирующих структуру рибосомных белков и белковых факторов трансляции, транспорт углеводов, синтез липидов и дыхание Одновременно усиливается транскрипция оперонов, ответственных за биосинтез аминокислот, и ускоряется распад клеточных белков

Действие Г на транскрипцию оперонов, ответственных за синтез аминокислот, и генов рибосом направлено на изменение скорости инициирования транскрипции Предполагают, что механизм этого процесса включает взаимод Г с ферментом РНК-полимеразой (катализирует синтез РНК из нуклеотидов), после чего ее сродство к промоторам рибосомных генов понижается, а к промоторам аминокислотных оперонов возрастает Влияние Г на протекание остальных процессов не изучено Не исключено, что лишь некоторые из них регулируются непосредственно Г, а остальные изменения носят вторичный характер

Лит Шакулов Р С Клячко Е В в кн Итоги науки и техники Сер Биологическая химия т 18 М 1983 с 194 237 *Р С Шакулов*

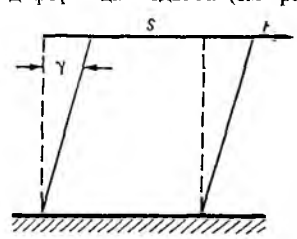
ГУБЧАТАЯ РЕЗИНА, см *Пористая резина*

ГУДРОН (франц goudron), остаток, образующийся в результате отгонки из нефти при атм давлении и под вакуумом фракций, выкипающих до 450–600 °С (в зависимости от природы нефти) Выход Г – от 10 до 45% от массы нефти Г – вязкая жидкость или твердый асфальтоподобный продукт черного цвета с блестящим изломом Содержит парафиновые, нафтеновые и ароматич углеводороды (45–95%), асфальтены (3–17%), а также иефтяные смолы (2–38%), адсорбируемые силикагелем из деасфальтизированного продукта Зольность Г обычно менее 0,5% Элементный состав (% по массе) 85–87 С, 9,3–11,8 Н, 0,2–6,3 S, 0,2–0,7 N, 0,08–1,25 О Кроме того, в Г концентрируются практически все присутствующие в нефти металлы, так, содержание V может достигать 0,046%, Ni – 0,014% В зависимости от природы нефти и степени извлечения газойлевых фракций плотность Г составляет от 0,95 до 1,03 г/см^3, коксуемость – от 8 до 26% по массе, т заст от 12 до 55 °С, т всп от 290 до 350 °С Г используют для произ-ва дорожных, кровельных и строит битумов, малозольного кокса, смазочных масел, горючих газов и моторных топлив

Кислый Г – отходы, образующиеся при очистке некрых нефтепродуктов (напр, смазочных масел) конц H_2SO_4, вязкая жидкость черного цвета, содержащая наряду с орг в-вами 15–70% H_2SO_4

Лит Нефти СССР Справочник т 1 4 М 1971 74 *Д М Соскинд*

ГУКА ЗАКОН, устанавливает линейную зависимость между упругой деформацией твердого тела и приложенным мех напряжением Напр, если стержень длиной l и поперечным сечением S растянуть продольной силой F, то удлинение стержня $\Delta l = Fl/ES$, где E – модуль упругости (модуль Юнга), зависящий от материала стержня Для деформации сдвига (см рис) Г з имеет вид $\tau = G\gamma$, где $\tau = F/S$ – касат напряжение (F – касат сила, S – площадь сдвигающихся слоев), γ – угол сдвига (относит сдвиг), G – модуль сдвига, зависящий от материала тела Г з справедлив лишь при напряжениях и деформациях, не превосходящих нек-рых предельных для данного материала значений



Деформация сдвига (пояснения в тексте).

Установлен Р Гуком в 1650

ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ, сложиая смесь прир орг соединений, образующихся при разложении отмерших растений и их гумификацин (биохим превращения продуктов разложения орг остатков в гумус при участии микроорганизмов, влаги и кислорода атмосферы) В сухом состоянии – неплавкий аморфный темно-бурый порошкообразный продукт Г к входят в состав орг массы торфов (25–50%), земчистых и блестящих бурых углей (соотв 45–60 и 5–15%), окисленных каменных углей (до 60%), нек-рых почв (до 10%), откуда извлекаются обработкой слабыми водными р-рами щелочей При нейтрализации образующихся при этом р-ров солей (гуматов) Г к выпадают в виде темноокрашенного объемистого осадка

Из осадка м б выделены фульвокислоты к-рые переходят в водный р-р после его подкисления (15% в торфах и до 45% в окисленных углях), гиматомелановые кислоты – часть осадка (2–5%), растворимая в спирте, гумусовые кислоты – нерастворимый остаток (до 40–50%)

По хим структуре Г к – высокомолекулярные (мол м 1300–1500) конденсированные ароматич соед, в которых установлено наличие фенольных гидроксилов, карбоксильных, карбонильных и ацетогрупп, простых эфирных связей и др Элементный состав 50–70% С, 4–6% Н 25–35% О

Г к применяют как компоненты промывочных жидкостей при бурении нефтяных и газовых скважин, кислотостойкие наполнители при изготовлении аккумуляторов, для улучшения структуры почв, в кач-ве стимуляторов роста растений, компонентов органо-минер удобрений и антисептиков при лечении кожных болезней с-х животных

Лит Кухаренко Т А Окисленные в пластах бурые и каменные угли М 1972. *С Г Аронов.*

ГУТТАПЕ́РЧА (англ. guttapercha, от малайск. getah – камедь, смола и percha – дерево, источающее эту смолу, а также одно из назв. о. Суматра), продукт коагуляции млечного сока (латекса) тропич. деревьев из родов палаквиум (Palaquium), пайена (Payena), бассиа (Bassia) и семейства сапотовых (Sapotaceae). Оси. компонент – гутта (50–90%); содержит также смолы, белки, соли, влагу. Гутта – *транс*-полиизопрен (геом. изомер макромолекулы НК); мол. м. 20–25 тыс.; плотн. 0,94–0,96 г/см^3, степень кристалличности 36%; т. пл. 64–74 °С. Г. – серовато-белый или желтовато-коричневый кожеподобный продукт. Раств. в ароматич. углеводородах, CS_2, $CHCl_3$. При 50–70 °С размягчается, приобретая пластичность и клейкость. Вулканизуется серой. Вулканизаты – хорошие диэлектрики (ρ_v 10^{14}–10^{15} Ом·см, ε 2,6), устойчивы к действию воды (влагопоглощение в течение двух лет не превышает 0,2%), конц. к-т, в том числе HCl и HF; $\sigma_{раст}$ 20–30 МПа, относит. удлинение 500–700%. Применяется для электроизоляции подводных кабелей, гуммирования хим. аппаратуры, в произ-ве обувных клеев и др. Вытесняется синтетич. полимерами.

BOOKS.PROEKTANT.ORG

БИБЛИОТЕКА ЭЛЕКТРОННЫХ КОПИЙ КНИГ

для проектировщиков и технических специалистов

Д

ДАВЛЕ́НИЕ, физ. величина, характеризующая интенсивность нормальных (перпендикулярных к пов-сти) сил, с к-рыми одно тело действует на пов-сть другого. Д. – один из основных параметров состояния термодинамич. системы, входящий в *уравнения состояния* (вместе с т-рой и уд. объемом). При равномерном распределении сил вдоль пов-сти Д. p определяется как сила F, действующая по нормали к пов-сти на площадь S: $p = F/S$. Если распределение сил по пов-сти неравномерно, рассматривают Д. в данной точке:

$$p = \lim_{\Delta S \to 0} \Delta F / \Delta S = dF / dS.$$

Единица Д. в системе СИ – паскаль (Па); 1 Па = 1 Н/м^2. В кач-ве единиц Д. используют также бар, атмосферу и кгс/см^2; 0,1 МПа = 1 бар = 1,0197 кгс/см^2 = 0,98692 атм. Нормальное Д. – 101325 Па.

При сжатии газов и жидкостей прилагаемая нагрузка распределяется в в-ве изотропно, т.е. Д. по всем направлениям одинаково (гидростатич. Д.). При сжатии твердых тел возникающие в объеме тела напряжения обычно распределяются неравномерно. В этом случае под Д. в данной точке понимают среднее арифметическое нормальных напряжений, действующих в трех взаимно перпендикулярных направлениях.

Д. условно делят на низкие, умеренные, высокие и сверхвысокие. Диапазон Д., наз. высокими, различен в разных областях науки и техники. В химии обычно высокими считают Д. свыше 100 МПа. Различают статические Д., существующие при длительных режимах сжатия, и динамические, действующие кратковременно, напр. при взрыве. Диапазон высоких Д., встречающихся в природе, весьма широк. Статич. Д., обусловленное гравитационным полем Земли, достигает в глубинах океана 100 МПа, в центре Земли – 360 ГПа. На звездах (белые карлики) статич. Д. составляет 10^{10}–10^{12} ГПа. В пром-сти освоены статич. Д. 6–8 ГПа, в лаб. условиях достигнуто Д. 170 ГПа. Сжатие в-ва в статическом режиме может осуществляться при высоких температурах (~ 3000 К), а также при дополнительном наложении напряжений сдвига, вызывающих пластическую деформацию. Динамич. Д., при к-рых выполняются физ.-хим. исследования конденсированных систем, достигают 500 ГПа.

Д. до 1 ГПа обычно измеряют *манометрами*, свыше 1 ГПа – датчиками из сплавов металлов (напр., манганина), электрическое сопротивление которых зависит от Д.

Сведения о влиянии высоких Д. на физ.-хим. св-ва в-в появились в 19 в. Систематич. изучение поведения в-в при высоких Д. было начато в 20-х гг. 20 в. Основополагающие результаты в этой области были получены П. Бриджменом. В СССР аналогичные исследования были начаты в 30-е гг. Важную роль в развитии исследований физ. и хим. процессов сыграли работы Л. Ф. Верещагина с сотр. В данной статье рассматривается действие на в-во статич. Д.; о физ.-хим. исследованиях при динамич. Д. см. в ст. *Взрыв*, *Ударных труб метод*.

Влияние Д. на физ. св-ва в-в. Непосредственным результатом действия Д. является сжатие в-ва, т. е. изменение его объема вследствие изменения межатомных (межмолекулярных) расстояний. Способность в-ва изменять свой объем под действием Д. характеризуется *сжимаемостью*. С увеличением Д. плотность газов растет и при Д. порядка сотен МПа приближается к плотности жидкостей. При 1 ГПа плотность большинства жидкостей возрастает на 20–30% по сравнению с плотностью при нормальном Д. Для многих металлов при 10 ГПа плотность возрастает на 6–15%, для др. твердых тел – на 15–25%. Изменение объема жидкости или сильно сжатого газа в интервале Д. от нек-рого начального p_0 до значения p м. б. описано ур-нием Тейта:

$$(V_0 - V)/V_0 = C \ln[(B + p)/(B + p_0)],$$

где V_0 и V – объем в-ва при Д. p_0 и p соотв., C и B – эмпирич. постоянные.

Вязкость жидкостей увеличивается с Д. (см. рис. 1). Диэлектрич. проницаемость ε в-ва обычно возрастает с Д., что обусловлено в основном изменением плотности. Для многих в-в зависимость ε от Д. удовлетворительно описывается ур-нием:

$$1 - (\varepsilon_1/\varepsilon_p) = A \lg[(B + p)/(B + 1)],$$

где ε_p и ε_1 – диэлектрич. проницаемость при давлении p и 1 атм, A и B – эмпирич. постоянные. Т-ры плавления $t_{пл}$, подавляющего большинства в-в повышаются с Д. (см. рис. 2). Исключения – вода, Bi, Ga, Ge и нек-рые другие в-ва, плотность к-рых в твердой фазе ниже, чем в жидкой. Однако и у этих в-в по достижении Д. перехода твердой фазы с низкой плотностью в др. кристаллич. модификацию с плотностью большей, чем у жидкости, начинается рост $t_{пл}$ с Д. Для описания зависимости $t_{пл}$ от Д. широко используют ур-ние Саймона:

$$(p - p_{тр})/a = (t_{пл}/t_{тр})^c - 1,$$

где $p_{тр}$ и $t_{тр}$ – давление и т-ра тройной точки в-ва, a и c – эмпирич. постоянные.

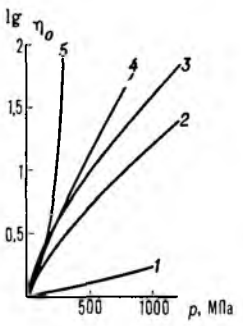


Рис 1 Зависимость относительной вязкости η/η_0 (η_0 – вязкость при 1 атм) от давления p для различных жидкостей *1* – вода, *2* – этанол, *3* – пентан, *4* – глицерин, *5* – эвгенол

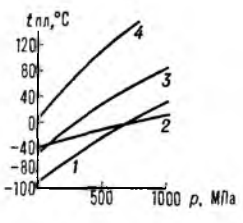


Рис 2 Зависимость т-ры плавления $t_{пл}$ от давления p для различных в-в. *1* ацетон, *2* ртуть, *3* хлорбензол, *4* бензол.

Под Д. твердые тела нередко претерпевают полиморфные переходы. Так, при 20 °С и 5,5 ГПа Ba с кубич. объемноцентрированной решеткой переходит в гексагональную модификацию типа Mg. Другие примеры – фазовые переходы Tl при 3,7 ГПа, KCl при 2 ГПа, AgCl при 9 ГПа, нафталина при 2,5 ГПа. При т-рах > 1300 К и давлениях > 4 ГПа наблюдается переход графит – алмаз; тройная точка алмаз – графит – расплав соответствует 3000 К и 12,4 ГПа. При Д. свыше 100 ГПа предполагается существование фазового перехода твердого водорода с образованием структуры, построенной из атомов и обладающей металлич. св-вами. У орг. в-в при изменении Д. обнаруживается обычно больше полиморфных переходов, чем у неорганических.

Растворимость в жидкостях газов и их смесей (при условии, что они близки по своему поведению к идеальным газам) с ростом Д. увеличивается (см. *Генри закон, Дальтона законы*). Влияние Д. на р-римость тел зависит от того, как изменяется с Д. молярный объем в-ва и его парциальный молярный объем в р-ре. Если при нек-ром Д. молярный объем в-ва становится меньше его парциального молярного объема, р-римость в-ва, в соответствии с *Ле Шателье – Брауна принципом*, с ростом Д. снижается. Такая закономерность характерна для реальных газов и твердых тел в случае неполярных р-рителей. Напр., при 500 МПа р-римость гексахлорэтана и SnI_4 в CS_2 уменьшается по сравнению с их р-римостью при 0,1 МПа в 15 и в 7,5 раза соотв. Для газов с ограниченной р-римостью в жидкости характерно наличие максимума на кривой зависимости р-римости от Д. Если в-во при растворении диссоциирует на ионы, то при оценке влияния Д. дополнительно следует учитывать изменение молярного объема в результате сольватации ионов молекулами р-рителя.

При высоких Д. возможно расслоение гомогенной газовой смеси на две фазы при т-рах, превышающих критич. т-ры компонентов смеси. Этот эффект был экспериментальио обнаружен И. Р. Кричевским с сотр. в 1941–43 (см. *Критическое состояние*).

Влияние Д. на хим. р-ции. При сжатии газовых реакц. смесей в области Д., ограниченных десятками МПа, наблюдается увеличение скорости р-ций и смещение хим. равновесия Это объясняется гл. обр. изменением концентраций реагирующих в-в (см *Действующих масс закон*). Для в-в в конденсированной фазе или для газов при Д. выше 200–300 МПа повышение концентрации реагентов с ростом Д. невелико, тем не менее многие процессы чувствительны к Д. Так, Д. существенно влияет на равновесие электролитич. диссоциации к-т и оснований, изменяет концентрацию комплексов с переносом заряда, влияет на равновесие кето-енольной таутомерии, на конформац. равновесие, смещает равновесие мономер – полимер и т д Под Д. удается осуществить полимеризацию в-в, для к-рых равновесие мономер – полимер при атмосферном Д. смещено в сторону мономера.

Для идеальных газовых смесей зависимость константы равновесия $K_x(T, p)$ (концентрации реагирующих в-в выражены в молярных долях x) от Д. при постоянной т-ре T выражается ур-нием:

$$\left[\frac{\partial \ln K_x(T, p)}{\partial p}\right]_T = -\frac{\Delta V}{RT},$$

где ΔV – изменение объема системы вследствие хим. р-ции, R – газовая постоянная. Влияние Д. на $K_x(T, p)$ определяется знаком ΔV При $\Delta V < 0$ Д. смещает равновесие в сторону продуктов р-ции. Для р-ций в конденсированной фазе влияние Д. на $K_x(T, p)$ описывается ур-нием:

$$\left[\frac{\partial \ln K_x(T, p)}{\partial p}\right]_T = -\frac{\Delta \bar{V}}{RT},$$

где $\Delta \bar{V}$ – изменение парциального молярного объема в результате р-ции, равное разности между парциальными молярными объемами исходных в-в $\bar{V}_р$ и продуктов $\bar{V}_п$ ($\Delta \bar{V} = \bar{V}_р - \bar{V}_п$). Величина $\Delta \bar{V}_0$, получаемая экстраполяцией опытных данных к $p = 1$ атм, наз объемным эффектом р-ции. При $\Delta V_0 < 0$ Д. смещает равновесие в сторону продуктов реакции. Значения $\Delta \bar{V}_0$ для нек-рых р-ций приведены в табл. 1.

Табл 1 – **ОБЪЕМНЫЕ ЭФФЕКТЫ ΔV_0 НЕК-РЫХ Р-ЦИЙ**

Процесс	Т-ра, К	Р-ритель	$\Delta \bar{V}_0$, см³/моль
Ионизация			
воды	298	Вода	– 22
HCN	298	То же	– 7
CH_3COOH	298	»	– 116
NH_3	298	»	– 286
2,6-диметилпиридина	298	»	– 25
то же	298	Метанол	– 53
Димеризация			
CH_3COOH	303	Вода	– 13
NO_2	303	Без р-рителя	– 23
циклопентадиена	303	То же	– 34

Скорости р-ций по-разному изменяются с Д. (см. рис. 3). Бимолекулярные р-ции обычно ускоряются с Д., мономолекулярные – замедляются. Так, скорость диенового синтеза при повышении Д. до 1000 МПа может возрастать в тысячи раз, а р-ции распада обычно затормаживаются. Согласно *ак-*

тивированного комплекса теории, зависимость от Д. константы скорости элементарной р-ции $k(T, p)$ при постоянной

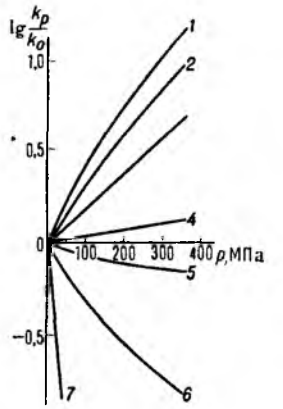


Рис 3. Зависимость константы скорости k_p от давления p для различных р-ций (k_0 – константа скорости р-ции при 1 атм) *1* – димеризация циклопентадиена (293 К), *2* – полимеризация метилметакрилата (313 К), *3* – нитрование толуола (273 К), *4* – гидролиз этиленимина (338 К), *5* – распад 2,2'-азо*бис*-изобутиронитрила (313 К), *6* – гидролиз $Co(NH_3)_5SO_4^+ + OH^-$ (288 К)

т-ре определяется изменением молярного объема реагентов при образовании активированного комплекса $\Delta V^{\neq}$:

$$\left[\frac{\partial \ln \kappa(T, p)}{\partial p}\right]_T = -\frac{\Delta V^{\neq}}{RT}$$

(концентрации реагентов выражены моляльностями). Если полярность активированного комплекса отличается от полярности молекул реагентов, то $\Delta V^{\neq}$ складывается из двух объемных эффектов: $\Delta V_1^{\neq}$, обусловленного изменением молярного объема самих реагентов, и $\Delta V_2^{\neq}$, обусловленного перестройкой сольватных оболочек реагирующих частиц в момент образования активированного комплекса.

Величина $\Delta V^{\neq}$ изменяется с Д., поэтому график зависимости $\ln \kappa$ от p, как правило, не является прямой линией. Для описания зависимости $\ln \kappa$ от p нередко используют степенные ф-ции, напр.:

$$\ln \kappa = A + Bp + Cp^2 + \ldots,$$

где A, B, C – эмпирич. постоянные.

Для диенового синтеза зависимость $\Delta V^{\neq}$ от p удовлетворительно описывается ур-нием Тейта при подстановке в это ур-ние вместо V и V_0 значений $\Delta V^{\neq}$ и $\Delta V_0^{\neq}$ соотв. Величина $\Delta V_0^{\neq}$, равная $\Delta V^{\neq}$ при $p = 1$ атм, имеет важное теоретич. значение, поскольку в ряде случаев она позволяет судить о строении активированного комплекса. Значения $\Delta V_0^{\neq}$ изменяются в широких пределах в зависимости от типа р-ции (табл. 2). В случае сложной р-ции связь $\Delta V^{\neq}$ для р-ции в целом со значениями $\Delta V^{\neq}$ для элементарных стадий зависит от конкретного механизма процесса. Напр., для радикальной полимеризации

$$\Delta V^{\neq} = {}^1/_2 \Delta V_и^{\neq} + \Delta V_р^{\neq} - {}^1/_2 \Delta V_о^{\neq},$$

где индексы «и», «р» и «о» относятся соотв. к инициированию, росту и обрыву полимерных цепей.

Табл 2 – ОБЪЕМНЫЕ ЭФФЕКТЫ $\Delta V^{\neq}$ АКТИВАЦИИ НЕК-РЫХ Р-ЦИЙ

Реакция	Т-ра, К	Р-ритель	$\Delta V_0^{\neq}$, см³/моль
Гомолитич разложение			
бензоилпероксида	333	CCl_4	+10
ди-*трет*-бутилпероксида	420	Бензол	+10,1
	420	Циклогексан	+7
Полимеризация			
стирола	303	Без р-рителя	−17,1
метилметакрилата	303	То же	−15,6
Диеновый синтез			
димеризация циклопентадиена	293	»	−31
изопрен + малеиновый ангидрид	308	»	39
Гидролиз			
$Co(NH_3)_5SO_4^+ + OH^-$	288	Вода	+19,5
этиленимина	338	0,4М $HClO_4$	−2,4

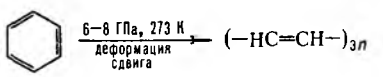
Изменение скорости хим. процессов м. б. обусловлено также влиянием Д. на физ. св-ва среды. Так, вследствие возрастания вязкости с повышением Д. р-ции могут перейти из кинетич. области протекания в диффузионную, когда скорость р-ции контролируется диффузией реагирующих частиц (см *Макрокинетика*). Изменяя ε среды, Д. влияет на скорость ионных р-ций. При этом объемные эффекты $\Delta V_2^{\neq}$, вызванные сольватацией ионов или заряженных групп молекул, учитываются с помощью ур-ния Друде – Нернста – Борна:

$$\Delta V_2^{\neq} = \frac{N_A e^2 z^2}{r}\frac{\partial(1/\varepsilon)}{\partial p} - N_A e^2 z^2 (1 - {}^1/\varepsilon)\frac{\partial(1/r)}{\partial p},$$

где N_A – постоянная Авогадро, r и z – радиус и зарядовое число иона соотв.

Хим. взаимод. в твердой фазе обычно замедляется с ростом Д. Для интенсификации твердофазных р-ций (синтез минералов, полимеризация и др.) их проводят при высоких т-рах.

Взаимодействие твердых в-в под Д. резко усиливается, если реагенты подвергаются пластич. деформации сдвига. В этих условиях реализуются многие твердофазные хим. процессы: полимеризация, нуклеоф. присоединение аммиака, воды, карбоксильной группы к связи C=C, синтез амидов и пептидов, разложение пероксидов, карбонилов и оксидов металлов, неорганич. солей, р-ции этерификации и др. Ароматич. соед. при деформации под Д. нередко претерпевают превращения, сопровождающиеся разрывом цикла:



Скорости хим. р-ций при одновременном действии высоких Д. и деформаций сдвига очень велики и могут превосходить скорости соответствующих жидкофазных процессов при тех же Д. и т-рах в миллионы и более раз. Реакционная способность твердых в-в (константы скорости, выходы продуктов) в значит. степени зависят от физ. св-в среды (пластичности, предельного напряжения сдвига, кристаллич. структуры). Как правило, реакционная способность в-ва возрастает, если его деформировать в смеси с пластичным в-вом, обладающим напряжением сдвига бóльшим, чем у чистого реагента. В условиях деформации выход продуктов р-ции является ф-цией деформации сдвига (при постоянных Д. и т-ре) и в широких пределах не зависит от времени деформирования реакционной смеси (рис. 4). Время деформирования



Рис 4 Зависимость выхода полимера (в %) от деформации сдвига (полимеризация при 2 ГПа) (293 К) *1* – малеиновый ангидрид, *2* – метакриламид, *3* – акриламид

м. б. очень малым и исчисляться долями с. Зависимость выхода продуктов от деформации сдвига удается описать в ряде случаев (напр., при полимеризации акриламида) методами формальной кинетики при замене в дифференц. ур-ниях времени на деформацию сдвига.

Биохимич. эффекты высоких Д. При Д в неск. сотен МПа происходит денатурация белков, при этом меняются их антигенные св-ва, снижается активность токсинов. Особенно чувствительны к Д. процессы образования связей белок – лиганд и белок – белок. Так, для белков характерно значит. уменьшение скорости ассоциации с повышением Д. ($\Delta V^{\neq}$ положительны и могут исчисляться сотнями см³/моль). Денатурирующее влияние Д. зависит от природы белка, т-ры и pH среды. Напр., овальбумин необратимо коагулирует при 800 МПа, тогда как р-ры альбумина не претерпевают изменений даже при 1,9 ГПа. Д. может препятствовать тепловой денатурации белка и даже вызывать ренатурацию белка, де-

натурированного нагреванием. Большинство ферментов инактивируется под действием Д. Напр., активность пепсина снижается с повышением Д. и при 600 МПа исчезает. Однако в ряде случаев Д. стимулирует активность ферментов. Так, активность ксантиндегидрогеназы с ростом Д. возрастает и проходит через максимум: при 500 МПа ее реакционная способность в 7–8 раз выше, а при 600 МПа лишь в 4 раза превышает активность этого фермента при атмосферном Д. Выше 600 МПа наступает полная инактивация ксантиндегидрогеназы. Р-ры молекул ДНК устойчивы к Д.: они не претерпевают изменений даже при сжатии до 1,9 ГПа.

Методы создания высоких Д. Статич. Д. до неск. сотен МПа в жидкостях и газах создают насосами или компрессорами. С их помощью реакционная смесь нагнетается в аппарат высокого Д., в к-ром компоненты смеси взаимод. при заданных Д. и т-ре. В кач-ве аппаратов высокого Д. широко используют автоклавы (рис. 5) – цилиндрич. сосуды емкостью от десятков $см^3$ до неск. $м^3$, снабженные герметич. затвором. Автоклавы изготавливают, как правило, из высококачественных сталей; внутренняя пов-сть аппарата нередко футеруется химически стойкими материалами (фторопласты, эмаль). Автоклавы могут снабжаться мешалками, оси к-рых выводятся через сальник. Внутри автоклава может размещаться мешалка с ротором электромотора; при этом электромагнитное поле статора, расположенного снаружи, взаимод. с ротором через стенки автоклава, выполненные из немагнитного материала. Д. в автоклаве либо создается компрессором, либо возникает в результате разогрева выделяющимся при р-ции теплом или внешнего обогрева. Диапазон Д. и т-р, создаваемых в автоклавах, ограничен обычно 100 МПа и 600 К.

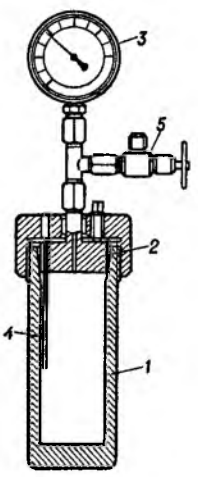


Рис 5 Схема типового автоклава *1* – корпус, *2* – крышка, *3* – манометр, *4* – карман для термопары, *5* – вентиль

Для создания Д., исчисляемых ГПа, служат устройства, использующие разл. конструкционные принципы. В-во, помещенное в цилиндрич. сосуд, сжимается при вдавливании штоков с помощью пресса (рис. *6а*). Гидравлич. пресс и камера высокого Д. могут быть объединены в одну конструкцию – мультипликатор (рис. *6б*). Д. в рабочей камере мультипликатора рассчитывается по соотношению: $p_в = p_и(S_н/S_в)$, где $S_и$ и $S_в$ – площади поршней цилиндров низкого ($p_н$) и высокого ($p_в$) Д. При использовании высокопрочных сталей для цилиндра и сверхтвердых сплавов для штоков эта конструкция позволяет работать при Д. до 4–5 ГПа. В аппаратуре типа наковален (рис. *6в*) в-во размещается между плоскостями двух усеченных конусов (наковален). Для создания высокого Д. наковальни сжимают с помощью пресса. Большая прочность аппаратуры достигается использованием двух конструкционных приемов: заменой напряжений растяжения напряжением сжатия и массивной поддержкой нагруженной центральной части наковален со стороны прилегающих ненагруженных частей. Наковальни изготавливают обычно из твердых сплавов. Достоинства такой аппаратуры – простота конструкции и возможность достижения Д. в десятки ГПа, недостаток – малый объем рабочего пространства.

Для физ.-хим. исследований при высоких Д. применяют установки с прозрачными наковальнями из алмазов, обеспечивающие Д. до 200 ГПа и т-ры до 3000 К. Такие установки компактны (располагаются на столике микроскопа). Нагрев образца осуществляют лазерным лучом. Для измерения Д. внутрь аппарата помещают кристалл рубина и следят за его спектром люминесценции, линия к-рого смещается с увеличением Д. линейно до 30 ГПа. Помимо визуального наблюдения, эти аппараты позволяют проводить исследования методами УФ, ИК, рентгеновской и гамма-резонансной спектроскопии. Для достижения Д. в 100–200 ГПа при т-рах до 2500 К используют установки, в к-рых совмещаются конструкционные приемы аппаратов типа цилиндр – поршень и типа наковален (рис. *6г*). Д. в образце создается при вдавливании конич. пуансонов с помощью пресса. Достоинство аппаратов – сравнительно большой объем рабочего пространства, недостаток – сложность в изготовлении.

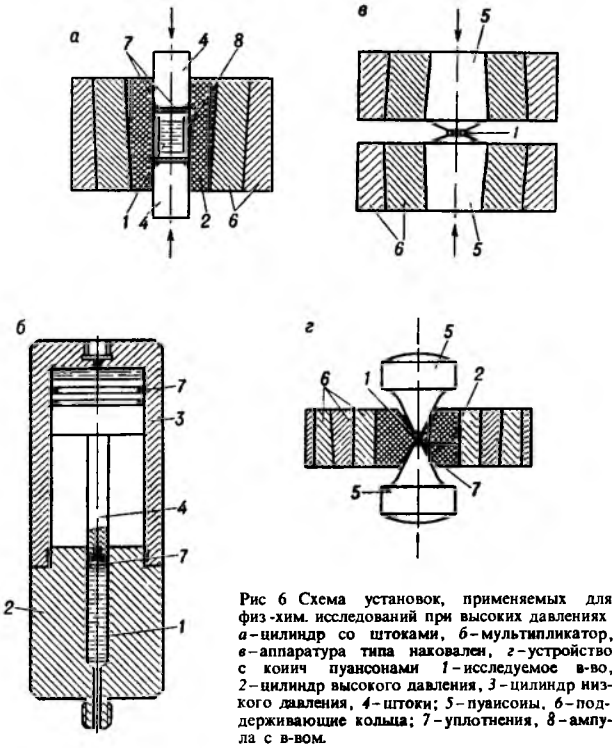


Рис 6 Схема установок, применяемых для физ.-хим. исследований при высоких давлениях *а* – цилиндр со штоками, *б* – мультипликатор, *в* – аппаратура типа наковален, *г* – устройство с коинч. пуансонами *1* – исследуемое в-во, *2* – цилиндр высокого давления, *3* – цилиндр низкого давления, *4* – штоки; *5* – пуансоны, *6* – поддерживающие кольца; *7* – уплотнения, *8* – ампула с в-вом.

Для экспериментов в условиях высоких Д. и деформаций сдвига используют аппаратуру типа наковален. Между наковальнями располагают слой твердой реакционной смеси, в к-ром создается Д. при сжатии наковален с помощью пресса. Заданная деформация сдвига производится поворотом одной из наковален на определенный угол. Время поворота наковален (а след., и хим. превращения) обычно исчисляется с или долями с.

Статич. высокие Д. широко используют в хим. пром-сти. Среди особо важных процессов – произ-во синтетич. алмазов (5–6 ГПа), синтез боразона (6–8 ГПа), полимеризация этилена (120–320 МПа), гидротермальный синтез минералов (до 300 МПа), гидрогенизация угля (до 70 МПа), синтез метанола (30 МПа) и аммиака (30 МПа), гидрокрекинг (5–20 МПа) и др. При лаб. исследованиях жидкофазных хим. процессов высокие Д (500–1500 МПа) используют гл. обр. для сокращения продолжительности хим. превращений. Особенно это важно, если скорость р-ции при атмосферном Д. низка, а повышать ее путем нагрева реакционной смеси нежелательно из-за возможности возникновения побочных р-ций или нестойкости реагентов (продуктов) р-ции. При высоких Д. проводят распространенные в лаб. практике синтезы, если необходимо увеличить выход целевого продукта.

Лит Гоникберг М Г., Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях, 3 изд, М, 1969, Циклис Д С, Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях, 4 изд., М., 1976, Проблемы эксперимента в твердофазной и гидротермальной аппаратуре высокого давления, под ред. И П Иванова и Ю А. Литвина, М, 1982, Жаров А А., «Успехи химии», 1984, т 53, в 2, с 236–50, Современная техника и методы экспериментальной минералогии, под ред В А. Жарикова. И П Иванова и Ю А Литвина, М, 1985, Isaacs N S, Liquid phase high pressure chemistry, N Y – Brisban – Toronto, 1981, Heremans K, «Ann Rev Biophys», 1982, № 11, p. 1–21, Matsumoto K., Sera A, Uchida T, «Syptesis», 1985, № 1, p 1–26, № 11, p 99

А А Жаров

ДАЛЬТОНА ЗАКОНЫ. 1 Давление смеси газов равно сумме их парц давлений Из этого следует, что парц давление компонента газовой смеси равно произведению давления смеси на мольную долю этого компонента 2 Р-римость компонента газовой смеси в данной жидкости при постоянной т-ре пропорциональна парц давлению этого компонента и не зависит от давления смеси и природы др компонентов См также *Генри закон*

Оба Д з для газовых смесей строго справедливы лишь в том случае, если между компонентами смеси отсутствует к-л взаимод и каждый из компонентов равно как и смесь, ведет себя как идеальный газ Второй закон, кроме того, предполагает малую р-римость компонентов газовой смеси в жидкости

Законы сформулированы Дж Дальтоном соотв в 1801 и 1803

ДАЛЬТОНИДЫ, см *Нестехиометрия*

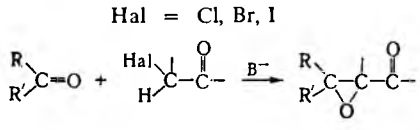
ДАММАРА, см *Смолы природные*

ДАНИЕЛЯ - ЯКОБИ ЭЛЕМЕНТ, медно-цинковый *гальванический элемент* Состоит из Cu и Zn электродов, к-рые погружены в р-ры $CuSO_4$ и $ZnSO_4$ соотв, разделенные пористой перегородкой $Cu|CuSO_4\ ZnSO_4|Zn$ Источником электрич энергии служит своб энергия хим р-ции $Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$ Эдс элемента складывается из разницы потенциалов электродов, а также диффузионного потенциала на границе $CuSO_4$ $ZnSO_4$, при 25 °С и равенстве концентраций р-ров составляет ~ 1,10 В.

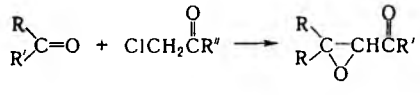
Элемент разработан в 1836–40 Дж Даниелем и независимо от него Б С Якоби, в наст время используется в осн в лаб исследованиях

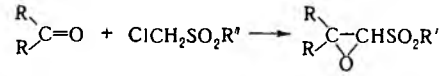
О А Петрий

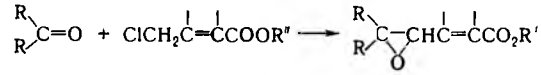
ДАРЗАНА РЕАКЦИЯ (конденсация Дарзана), получение оксиранов взаимод альдегидов или кетонов с α-галогенкарбонильными соед в присут оснований (щелочных металлов их алкоголятов или амидов)



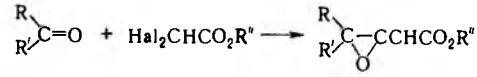
Р-цию проводят в инертной атмосфере при 0 °С α-Галогенкарбонильными соед служат эфиры, амиды α-галогенкарбоновых к-т, α-галогенкетоны и др , в р-цию, подобную Д р , вступают также винилоги обычных реагентов и α-галогенсульфоны



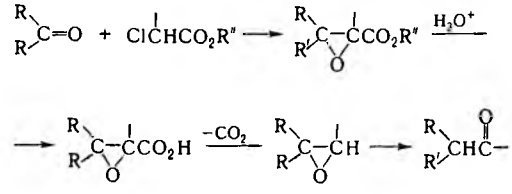




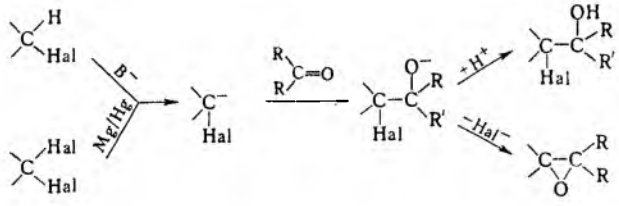
Возможно также использование производных α,α-дигалогенкислот



Наиб широко применяют конденсацию с эфирами α-галогенкислот, ведущую к образованию глицидных эфиров Гидролиз и декарбоксилирование последних приводит к альдегидам и кетонам с большим числом атомов углерода



Механизм Д р лучше всего отображается схемой, к-рая подтверждается кинетич данными и выделением галогенгидринов



Осн побочные продукты Д р образуются в результате автоконденсации, алкилирования карбонильного соед и их изомеризации оксиранов

Р ция открыта Э Эрленмейером в 1892, подробно изучалась Г Дарзаном с 1904

Лит Общая органическая химия пер с англ т 2 М 1982 с 728 9

И П Гаврилова

Х 46 **Химическая** энциклопедия: В 5 т.: т. 1: А–Дарзана/Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред.) и др.– М.: Сов. энцикл., 1988.– 623 с.: ил.

Энциклопедия знакомит читателя с основными законами и понятиями теоретической химии, классами и группами химических соединений, важнейшими их представителями, химическими реакциями, методами исследования и анализа, технологическими процессами и аппаратами, промышленными материалами.

Энциклопедия рассчитана на широкий круг химиков–научных работников, инженеров, преподавателей вузов, техникумов и средней школы, аспирантов и студентов. Она окажется полезной для читателей и других специальностей–физиков, геологов, биологов и др.

Х $\frac{1801000000-007}{007(01)-88}$ **подписное** **54(03)**

ИБ № 136

Сдано в набор 15.03.86. Подписано в печать Т 05462 06.05.87. Формат 84 × 108¹/₁₆. Бумага типографская № 1. Гарнитура таймс. Печать офсетная. Объем издания: 65,52 усл. п. л. Уч.-изд. л. 115,84. Усл. кр.-отт. 66,57. Тираж 100 000 экз. Зак. 1483. Цена 1 экз. книги 8 р. 00 коп.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Советская энциклопедия», Москва, 109817, Покровский бульвар, 8.

Московская ордена Трудового Красного Знамени типография № 2 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 129301. Москва, пр. Мира, 105

BOOKS.PROEKTANT.ORG

БИБЛИОТЕКА ЭЛЕКТРОННЫХ КОПИЙ КНИГ

для проектировщиков и технических специалистов

НЕКОТОРЫЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Постоянная	Обозначение	Значение
Гравитационная	G	$6{,}6720(41)\cdot10^{-11}$ Н·м²/кг²
Магнитная	μ_0	$1{,}256637061(44)\cdot10^{-6}$ Гн/м
Электрическая	ε_0	$8{,}85418782(7)\cdot10^{-12}$ Ф/м
Универсальная газовая	R	8,31441(26) Дж/(моль·К)
Авогадро	N_A	$6{,}022045(31)\cdot10^{23}$ моль$^{-1}$
Больцмана	r	$1{,}380662(44)\cdot10^{-23}$ Дж/К
Вина	b	$2{,}897790(90)\cdot10^{-3}$ м·К
Лошмидта	N_L	$2{,}686754(86)\cdot10^{25}$ м$^{-3}$
Планка	h	$6{,}626176(36)\cdot10^{-34}$ Дж·с
	$h=h/(2\pi)$	$1{,}0545887(57)\cdot10^{-34}$ Дж·с
Ридберга	R_∞	$1{,}097373177(83)\cdot10^{7}$ м$^{-1}$
Стефана–Больцмана	σ	$5{,}67032(71)\cdot10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴)
Фарадея	F	$9{,}648456(27)\cdot10^{4}$ Кл/моль
Скорость света в вакууме	c	$2{,}99792458(1{,}2)\cdot10^{8}$ м/с
Радиус		
Бора	a_0	$5{,}2917706(44)\cdot10^{-11}$ м
классический электрона	r_e	$2{,}817938(7)\cdot10^{-15}$ м
Магнетон		
Бора	μ_B	$9{,}274078\cdot10^{-24}$ Дж/Тл
ядерный	μ_N	$5{,}050824\cdot10^{-27}$ Дж/Тл
Атомная единица массы	а.е.м.	$1{,}6605655(86)\cdot10^{-27}$ кг
Масса покоя		
протона	m_p	$1{,}6726485(86)\cdot10^{-27}$ кг 1,007276470(11) а.е.м.
электрона	m_e	$9{,}109534(47)\cdot10^{-31}$ кг $5{,}4858026(21)\cdot10^{-4}$ а.е.м.
нейтрона	m_n	$1{,}6749543(86)\cdot10^{-27}$ кг 1,008665012(37) а.е.м.
Отношение массы протона к массе электрона	m_p/m_e	1836,15152(70)
Элементарный заряд	e	$1{,}6021892(46)\cdot10^{-19}$ Кл
Отношение заряда электрона к его массе	e/m_e	$1{,}7588047(49)\cdot10^{11}$ Кл/кг
Массы атомов		
водорода	$m(^1H)$	1,007825036(11) а.е.м.
дейтерия	$m(^2H)$	2,014101795(21) а.е.м.
гелия	$m(^4He)$	4,002603267(48) а.е.м.
Молярный объем идеального газа при нормальных условиях	V_m	$22{,}41383(70)\cdot10^{-3}$ м³/моль
(T_0=273,15 К, p_0=101325 Па)		
Энергетические эквиваленты		
а.е.м.		$1{,}492442(8)\cdot10^{-10}$ Дж
массы протона		$1{,}503302(8)\cdot10^{-10}$ Дж
массы электрона		$8{,}187241(42)\cdot10^{-14}$ Дж
массы нейтрона		$1{,}505374(8)\cdot10^{-10}$ Дж

АТОМНЫЕ МАССЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	Символ	Порядковый номер	Атомная масса
Азот	N	7	14,0067±1
Актиний	Ac	89	227,0278
Алюминий	Al	13	26,98154±1
Америций	Am	95	243,0614
Аргон	Ar	18	39,948±1
Астат	At	85	209,9871
Барий	Ba	56	137,33±1
Бериллий	Be	4	9,01218±1
Берклий	Bk	97	247,0703
Бор	B	5	10,811±5
Бром	Br	35	79,904±1
Ванадий	V	23	50,9415±1
Висмут	Bi	83	208,9804±1
Водород	H	1	1,00794±7
Вольфрам	W	74	183,85±3
Гадолиний	Gd	64	157,25±3
Галлий	Ga	31	69,723±4
Гафний	Hf	72	178,49±3
Гелий	He	2	4,002602±2
Германий	Ge	32	72,59±3
Гольмий	Ho	67	164,9304±1
Диспрозий	Dy	66	162,50±3
Европий	Eu	63	151,96±1
Железо	Fe	26	55,847±3
Золото	Au	79	196,9665±1
Индий	In	49	114,82±1
Иод	I	53	126,9045±1
Иридий	Ir	77	192,22±3
Иттербий	Yb	70	173,04±3
Иттрий	Y	39	88,9059±1
Кадмий	Cd	48	112,41±1
Калий	K	19	39,0983±1
Калифорний	Cf	98	251,0796
Кальций	Ca	20	40,078±4
Кислород	O	8	15,9994±3
Кобальт	Co	27	58,9332±1
Кремний	Si	14	28,0855±3
Криптон	Kr	36	83,80±1
Ксенон	Xe	54	131,29±3
Курчатовий	Ku	104	[261]
Кюрий	Cm	96	247,0703
Лантан	La	57	138,9055±3
Литий	Li	3	6,941±2
Лоуренсий	Lr	103	260,1054
Лютеций	Lu	71	174,967±1
Магний	Mg	12	24,305±1
Марганец	Mn	25	54,9380±1
Медь	Cu	29	63,546±3
Менделевий	Md	101	258,0986
Молибден	Mo	42	95,94±1
Мышьяк	As	33	74,9216±1
Натрий	Na	11	22,98977±1
Неодим	Nd	60	144,24±3
Неон	Ne	10	20,179±1
Нептуний	Np	93	237,0482
Никель	Ni	28	58,69±1
Нильсборий	Ns	105	[262]
Ниобий	Nb	41	92,9064±1
Нобелий	No	102	259,1009
Олово	Sn	50	118,710±7
Осмий	Os	76	190,2±1
Палладий	Pd	46	106,42±1
Платина	Pt	78	195,08±3
Плутоний	Pu	94	244,0642
Полоний	Po	84	208,9824
Празеодим	Pr	59	140,9077±1
Прометий	Pm	61	144,9128
Протактиний	Pa	91	231,0359
Радий	Ra	88	226,0254
Радон	Rn	86	222,0176
Рений	Re	75	186,207±1
Родий	Rh	45	102,9055±1
Ртуть	Hg	80	200,59±3
Рубидий	Rb	37	85,4678±3
Рутений	Ru	44	101,07±2
Самарий	Sm	62	150,36±3
Свинец	Pb	82	207,2±1
Селен	Se	34	78,96±3
Сера	S	16	32,066±6
Серебро	Ag	47	107,8682±3
Скандий	Sc	21	44,95591±1
Стронций	Sr	38	87,62±1
Сурьма	Sb	51	121,75±3
Таллий	Tl	81	204,383±1
Тантал	Ta	73	180,9479±1
Теллур	Te	52	127,60±3
Тербий	Tb	65	158,9254±1
Технеций	Tc	43	97,9072
Титан	Ti	22	47,88±3
Торий	Th	90	232,0381±1
Тулий	Tm	69	168,9342±1
Углерод	C	6	12,011±1
Уран	U	92	238,0289±1
Фермий	Fm	100	257,0951
Фосфор	P	15	30,97376±1
Франций	Fr	87	223,0197
Фтор	F	9	18,998403±1
Хлор	Cl	17	35,453±1
Хром	Cr	24	51,9961±6
Цезий	Cs	55	132,9054±1
Церий	Ce	58	140,12±1
Цинк	Zn	30	65,39±2
Цирконий	Zr	40	91,224±2
Эйнштейний	Es	99	252,0828
Эрбий	Er	68	167,26±3
Элемент 106		106	[263]
Элемент 107		107	[262]
Элемент 108		108	[265]
Элемент 109		109	[ ]

Для элементов 104–108 в квадратных скобках приведены массовые числа наиболее долгоживущих изотопов.